

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97123712

※申請日期：97年06月25日

※IPC分類：608F 36104 (2006.01)

608F 8130 (2006.01)

一、發明名稱：

608F 236110 (2006.01)

608L 9100 (2006.01)

(中) 共軛二烯系聚合物之製造方法、共軛二烯系聚合物及共軛二烯系聚合物組成物

(英) Method for producing conjugated diene polymer, conjugated diene polymer, and conjugated diene polymer composition

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPAN

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 前田直明

(英) MAEDA, NAOAKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 大嶋真弓

(英) OSHIMA, MAYUMI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 稻垣勝成

(英) INAGAKI, KATSUNARI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/06/27 ; 2007-168690 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於共軛二烯系聚合物之製造方法、共軛二烯系聚合物及共軛二烯系聚合物組成物。

【先前技術】

作為汽車輪胎中所使用之材料，多係採用使共軛二烯藉由鹼金屬觸媒聚合所成之共軛二烯系聚合物作為橡膠成分，並調配碳黑等之補強劑作為各種添加劑所作成之聚合物組成物。就汽車之節約燃料費化之考量，須要求傳動阻力低的輪胎，由於作為輪胎用材料必須使用回彈性高的聚合物組成物，為減低輪胎之傳動阻力，有關可提高聚合物組成物之回彈性之共軛二烯系聚合物之各種研究正蓬勃進行著。

例如，於日本特開昭 61-42552 號公報中曾提出使 1,3-丁二烯與苯乙烯以 n-丁基鋰作為聚合起始劑進行共聚合之聚合物，與 N-甲基-2-吡咯烷酮反應所得之共軛二烯系聚合物，並記載著藉由用該共軛二烯系聚合物作為橡膠成分進行調配，可提高聚合物組成物之回彈性。

[專利文獻 1]日本特開昭 61-42552 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，調配有上述共軛二烯系聚合物之聚合物組成物

於回彈性之高度尙未能充分滿足。

基於此狀況，本發明所欲解決之課題在於提供：可製得回彈性高的聚合物組成物之共軛二烯系聚合物的製造方法、藉由該製造方法所製成之共軛二烯系聚合物、及調配有該共軛二烯系聚合物之聚合物組成物。

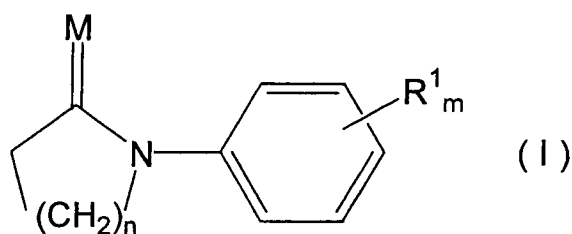
(用以解決課題之手段)

本發明之第一實施形態係關於具有下述步驟 A 及步驟 B 之共軛二烯系聚合物之製造方法者。

(1) 具有下述步驟 A 及步驟 B 之共軛二烯系聚合物之製造方法：

(步驟 A)：於烴溶劑中，藉由鹼金屬觸媒使含有共軛二烯之單體聚合，以製得在具有以共軛二烯為基本之單體單位的聚合物鏈之一端具有來自該觸媒的鹼金屬的聚合物之步驟；

(步驟 B)：使步驟 A 中得到之聚合物與以式 (I) 表示之化合物在醚化合物存在下反應之步驟；



(式 (I) 中，M 表示氧原子或硫原子， R^1 分別獨立，表示碳原子數 1~5 之烷基或碳原子數 1~5 之烷氧基，n 表示 0~10 之整數，m 表示 0~5 之整數)。

(2) 如 (1) 之製造方法，其中，前述醚化合物之

至少 1 種爲環狀醚或脂肪族二醚。

(3) 如(1)或(2)之製造方法，其中，前述醚化合物之至少 1 種爲四氫呋喃或乙二醇二乙醚。

(4) 如(1)~(3)中任一之製造方法，其中，前述鹼金屬觸媒爲碳原子數 2~20 之有機鋰化合物或碳原子數 2~20 之有機鈉化合物。

(5) 如(1)~(4)中任一之製造方法，其中，前述鹼金屬觸媒爲 n-丁基鋰。

(6) 如(1)~(5)中任一之製造方法，其中，前述含有共軛二烯之單體爲選自由 1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯及 1,3-己二烯所構成的群中之至少 1 種單體。

(7) 如(1)~(6)中任一之製造方法，其中，前述共軛二烯系聚合物之乙烯基鍵結量，於以共軛二烯爲基本之單體單位的含有量作爲 100 莫耳%時，爲 10~70 莫耳%。

(8) 如(1)~(7)中任一之製造方法，其中，前述聚合物進而含有以芳香族乙烯化合物爲基本之單體單位。

(9) 如(1)~(8)中任一之製造方法，其中，前述以芳香族乙烯化合物爲基本之單體單位的含有量，於以共軛二烯爲基本之單體單位與以芳香族乙烯化合物爲基本之單體單位的總量作爲 100 重量%時，爲 10~50 重量%。

(10) 如(1)~(9)中任一之製造方法，其中，

前述以式 (I) 表示之化合物的使用量，相對於前述鹼金屬觸媒之鹼金屬每 1 莫耳，為 0.06~10 莫耳。

(11) 如 (1) ~ (10) 中任一之製造方法，其中，於前述步驟 A 中之聚合溫度為 0~150℃，聚合時間為 5 分鐘~10 小時。

本發明之第二實施形態係關於以上述製造方法所製造之共軛二烯系聚合物。

(12) 以 (1) ~ (11) 中任一之製造方法所製造之共軛二烯系聚合物。

(13) 如 (12) 之共軛二烯系聚合物，其依據 JIS K6300 於 100℃ 測得之門尼黏度 ($ML_{1+4}^{100^\circ C}$) 為 10~200。

本發明之第三實施形態係關於含有含 10 重量%以上之橡膠成分 (此處，係全部橡膠成分為 100 重量%) 與補強劑的共軛二烯系聚合物。

(14) 一種共軛二烯系聚合物組成物，其係含有含 10 重量%以上之 (12) 或 (13) 之共軛二烯系聚合物之橡膠成分 (此處，係全部橡膠成分為 100 重量%) 與補強劑。

[發明之效果]

藉由本發明，可提供一種藉由作為橡膠成分使用可得到回彈性高之聚合物組成物的共軛二烯系聚合物之製造方法、藉由該製造方法所製造之共軛二烯系聚合物及調配有

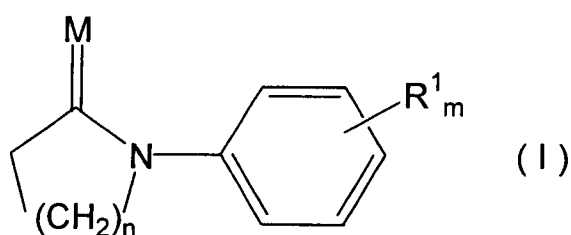
該共軛二烯系聚合物之聚合物組成物。

【實施方式】

本發明之製造方法為具有下述步驟 A 及步驟 B 之共軛二烯系聚合物之製造方法：

(步驟 A)：於烴溶劑中，藉由鹼金屬觸媒使含有共軛二烯之單體聚合，以製得在具有以共軛二烯為基本之單體單位的聚合物鏈之一端具有來自該觸媒的鹼金屬的聚合物之步驟；

(步驟 B)：使步驟 A 中得到之聚合物與以式 (I) 表示之化合物在醚化合物存在下反應之步驟；



(式 (I) 中，M 表示氧原子或硫原子，R¹ 分別獨立，表示碳原子數 1~5 之烷基或碳原子數 1~5 之烷氧基，n 表示 0~10 之整數，m 表示 0~5 之整數)。

作為步驟 A 所用之鹼金屬觸媒，可舉出：鹼金屬、有機鹼金屬化合物、鹼金屬與極性化合物之配位體、具有鹼金屬之低聚物等。此等之中以有機鹼金屬化合物為佳。

作為該鹼金屬，可舉出鋰、鈉、鉀、銣、鉍等。作為該有機鹼金屬化合物，可舉出：乙基鋰、n-丙基鋰、iso-丙基鋰、n-丁基鋰、sec-丁基鋰、t-辛基鋰、n-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、4-環戊基鋰、二甲基胺基丙基鋰、二乙基胺基丙基鋰、t-丁基二甲基甲矽氧烷丙基鋰、N-嗎林丙基鋰、鋰六亞甲醯亞胺、吡咯鋰、哌啶鋰、七亞甲醯亞胺鋰、十二亞甲醯亞胺、1,4-二鋰-2-丁烯、萘基鈉、聯苯鈉、萘基鉀等。又，作為鹼金屬與極性化合物之配位體，可舉出：鉀-四氫呋喃配位體、鉀-二乙氧基乙烷配位體等，作為具有鹼金屬之低聚物，可舉出： α -甲基苯乙烯四聚物之鈉鹽。此等之中，尤以有機鋰化合物或有機鈉化合物為佳，以碳原子數為2~20之有機鋰化合物或有機鈉化合物為更佳，尤以n-丁基鋰為特佳。

作為步驟A之共軛二烯，可舉出：1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等，此等可單獨使用，亦可使用2種以上。就製造上之取得容易性考量，以1,3-丁二烯、異戊二烯為佳。

於步驟A中，亦可用共軛二烯與其他單體進行共聚合。作為其他單體，可舉出：芳香族乙烯化合物、乙烯腈、不飽和羧酸酯等。作為芳香族乙烯化合物，可例示：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、乙烯萘、二乙烯苯、三乙烯苯、二乙烯萘。又，作為乙烯基腈，可例示：丙烯腈等；作為不飽和羧酸酯，可例示：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。此等之中，以芳香族乙烯化合物為佳，就取得容易性考量以苯乙烯為佳。

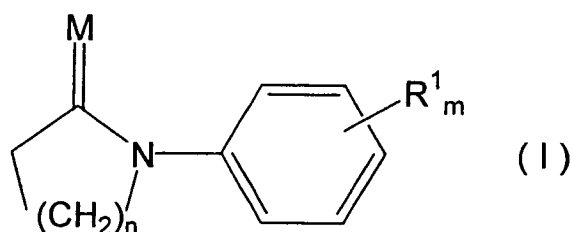
於步驟A所用之烴溶劑為不會使鹼金屬觸媒失去活

性之溶劑，可舉出：脂肪族烴、芳香族烴、脂環族烴等。作為該脂肪族烴，可舉出：丙烷、*n*-丁烷、*iso*-丁烷、*n*-戊烷、*iso*-戊烷、*n*-己烷、丙烯、1-丁烯、*iso*-丁烯、反式-2-丁烯、順式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯等。又，作為芳香族烴，可舉出：苯、甲苯、二甲苯；作為脂環族烴，可舉出：環戊烷、環己烷等。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。此等之中，以碳原子數為3~12之烴為佳。

步驟A之聚合溫度，通常為0~150℃，以室溫（25℃）~100℃為佳。又，聚合時間通常為5分鐘~10小時，以30分鐘~6小時為佳。

又，本說明書中，以「通常」記述之數值範圍係表示較佳數值範圍之最廣者，並非用以限定在其以外的數值範圍之實施者，此乃不言而喻者。

於步驟B中，與步驟A中得到之聚合物組成物進行反應之化合物為以下式(I)表示之化合物。

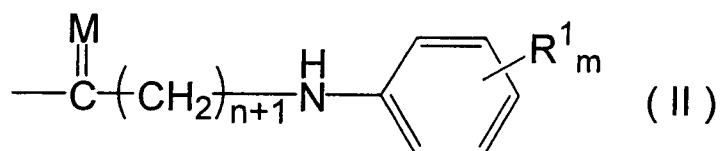


（式(I)中，M表示氧原子或硫原子， R^1 分別獨立，表示碳原子數1~5之烷基或碳原子數1~5之烷氧基，*n*表示0~10之整數，*m*表示0~5之整數）。

式(I)中，M表示氧原子或硫原子，較佳者為氧原子。又，式(I)中，*n*表示0~10之整數，較佳者為2~4

。 作爲以式 (I) 表示之化合物，可舉出：1-苯基-2-吡咯啉酮 (pyrrolidinone)、1-(p-甲基苯基)-2-吡咯啉酮、1-(p-甲氧基苯基)-2-吡咯啉酮、1-苯基-2-哌啉酮、1-(p-甲基苯基)-2-哌啉酮、1-(p-甲氧基苯基)-2-哌啉酮、N-苯基- ϵ -己內酯、N-(p-甲基苯基)- ϵ -己內酯、N-(p-甲氧基苯基)- ϵ -己內酯，及此等之對應的含有硫羰基化合物等。

步驟 B 係使步驟 A 所得之聚合物 (係具有以共軛二烯爲基本之單體單位之在聚合物鏈的一端具有來自鹼金屬觸媒之鹼金屬者)，與以上述式 (I) 表示之化合物在醚化合物存在下進行反應。該以上述式 (I) 表示之化合物進行開環，與該具有鹼金屬之聚合物鏈末端反應，聚合物鏈末端係成爲以下述式 (II) 表示之構造。



(式 (II) 中，M 表示氧原子或硫原子， R^1 分別獨立，表示碳原子數 1~5 之烷基或碳原子數 1~5 之烷氧基，n 表示 0~10 之整數，m 表示 0~5 之整數)。

作爲步驟 B 中所用之醚化合物，可舉出：四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二氧六環等之環狀醚；二乙醚、二丁醚等之脂肪族單醚；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚等之脂肪族二醚；二苯醚、苯甲醚等之芳香族醚等。此等之中，較佳者爲

環狀醚、脂肪族二醚，更佳者為四氫呋喃、乙二醇二乙醚。

步驟 B 中，以式 (I) 表示之化合物之使用量，相對於步驟 A 中所使用之鹼金屬觸媒之鹼金屬每 1 莫耳，通常為 0.06~10 莫耳。該使用量，就提高回彈性之考量，以 0.1 莫耳以上為佳，以 0.2 莫耳 % 以上為更佳。又，該使用量，就提高經濟性之考量，以 5 莫耳以下為佳，以 2 莫耳以下為更佳。

步驟 B 之反應，通常係於烴溶劑中進行，作為該烴溶劑，可舉出作為步驟 A 中使用之烴溶劑所例示之化合物。又，亦可於步驟 A 完成後之反應液中添加以式 (I) 表示之化合物。

步驟 B 之反應溫度通常為 -80~150℃，以 0~100℃ 為佳。又，反應時間通常為 1 分鐘~5 小時，以 5 分鐘~3 小時為佳。

步驟 B 完成後，可於反應液中添加水、醇等之具有活性氫之化合物，用公知的回收方法，自反應液中回收共軛二烯系聚合物，所述方法為例如：(1) 於共軛二烯系聚合物之反應液中添加凝固劑的方法；(2) 於共軛二烯系聚合物之反應液中添加蒸汽的方法。回收之共軛二烯系聚合物可用帶式乾燥機或擠壓型乾燥機等公知的乾燥機進行乾燥。

本發明之共軛二烯系聚合物之門尼黏度 ($ML_{1+4}100^{\circ}C$)，以 10~200 為佳。該門尼黏度，就提高拉伸強度之考

量，以 20 以上為佳。又，就提高加工性、拉伸強度之考量，以 150 以下為佳。該門尼黏度（ ML_{1+4} ）係依據 JIS K6300（1994），於 100℃ 測定。

共軛二烯系聚合物中，來自以共軛二烯為基本之單體單位（以下，記為共軛二烯單位）之乙烯鍵之含有量，於以共軛二烯單位之含有量作為 100 莫耳%時，就提高回彈性之考量，以 70 莫耳%以下為佳，以 60 莫耳%以下為更佳。又，就提高柔軟性、輪胎之抓地性能考量，以 10 莫耳%以上為佳，以 15 莫耳%以上為更佳。該乙烯鍵之含有量可藉由紅外分光分析法，由乙烯基之吸收波峰之 910cm^{-1} 附近的吸收強度求出。

共軛二烯系聚合物，就提高拉伸強度之考量，以具有以芳香族乙烯為基本之單體單位（芳香族乙烯單位）為佳，作為芳香族乙烯單位之含有量，於共軛二烯單位與芳香族乙烯單位的總量作為 100 重量%時，以 10 重量%以上（共軛二烯單位之含有量為 90 重量%以下）為佳，以 15 重量%以上（共軛二烯單位之含有量為 85 重量%以下）為更佳。又，就提高回彈性之考量，芳香族乙烯單位之含有量以 50 重量%以下（共軛二烯單位之含有量為 50 重量%以上）為佳，以 45 重量%以下（共軛二烯單位之含有量為 55 重量%以上）為更佳。

共軛二烯系聚合物亦可調配以其他橡膠成分或添加劑作為聚合物組成物使用。

作為其他橡膠成分，可舉出以往之苯乙烯－丁二烯共

聚物、聚丁二烯、丁二烯－異戊二烯共聚物、丁基橡膠等。又，亦可舉出：天然橡膠、乙烯丙烯共聚物、乙烯－辛烯共聚物等。此等橡膠成分亦可組合 2 種以上使用。

本發明之共軛二烯系聚合物之含有量，就提高回彈性之考量，於以全部橡膠成分量作為 100 重量%時，以 10 重量%以上為佳，以 20 重量%以上為較佳，以 50 重量%以上為更佳，尤以 80 重量%以上為特佳。

作為添加劑，可用公知者，可例示：硫等之硫化劑、噻唑系硫化促進劑、胺硫甲醯（thiuram）系硫化促進劑、次磺酸醯胺（sulfenamide）系硫化促進劑等之硫化促進劑；硬脂酸、氧化鋅等之硫化活化劑；有機過氧化物；二氧化矽、碳黑等之補強劑；碳酸鈣、滑石等之填充劑；矽烷耦合劑；伸展油；加工助劑；老化防止劑；滑劑。

於調配補強劑的情況，聚合物組成物中之補強劑之含有量，相對於橡膠成分每 100 重量份，通常為 5~200 重量份。該含有量，就提高拉伸強度之考量，以 10 重量份以上為佳，以 30 重量份以上為更佳。又，就提高柔軟性、回彈性之考量，以 150 重量份以下為佳，以 100 重量份以下為更佳。

於調配硫化劑的情況，聚合物組成物中之硫化劑之含有量，相對於橡膠成分每 100 重量份，通常為 0.1~10 重量份。該含有量，就提高拉伸強度之考量，以 0.3 重量份以上為佳，以 0.5 重量份以上為更佳。又，就提高回彈性之考量，以 8 重量份以下為佳，以 5 重量份以下為更佳。

作為於共軛二烯系聚合物中調配其他的橡膠成分與添加劑以製造聚合物組成物的方法，可用公知的方法，例如：將各成分以輥或班伯利混合機等公知的混合機器混練的方法。

作為混練條件，於調配硫化劑以外之添加劑的情況，混練溫度通常為 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以 $80\sim 190^{\circ}\text{C}$ 為佳，混練時間通常為 30 秒~30 分鐘，以 1 分鐘~30 分鐘為佳。於調配硫化劑的情況，混練溫度通常為 100°C 以下，以室溫（ 25°C ）~ 80°C 為佳。又，調配硫化劑之組成物，通常可用加壓硫化等之硫化處理。作為硫化溫度，通常為 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以 $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ 為佳。

含有本發明之共軛二烯系聚合物之聚合物組成物、該聚合物組成物之硫化物有優異的回彈性。因此，含有本發明之共軛二烯系聚合物之聚合物組成物、及該聚合物組成物之硫化物可較佳地適用於輪胎、鞋底、地板材、防震橡膠等。

[實施例]

以下，藉由實施例就本發明做說明。

聚合物之物性係依照下述方法測定。

1. 門尼黏度（ $\text{ML}_{1+4} 100^{\circ}\text{C}$ ）

依照 JIS K6300（1994）於 100°C 下測定。

2. 乙烯基含量

藉由紅外分光分析法測定，具體而言，係由乙烯基的

吸收波峰之 910cm^{-1} 附近之吸收強度求出。

3. 苯乙烯單位之含量

依照 JIS K6383 (折射率法) 測定。

4. 回彈性

依照 JIS K6255，於 60°C 下，用琉普雷式回彈性試樣機測定。

(實施例 1)

將內容積 20L 之不銹鋼製聚合反應器洗淨、乾燥，以乾燥氮氣取代。然後，添加己烷 10.2kg、1,3-丁二烯 1560g、苯乙烯 440g、四氫呋喃 5.40g、乙二醇二乙醚 4.19g、n-丁基鋰 9.08 毫莫耳，於 65°C 攪拌下進行聚合 3 小時。聚合完成後添加 1-苯基-2-吡咯啉酮 1.46g。攪拌 15 分鐘後，加入 10ml 之甲醇，再攪拌 5 分鐘。然後，取出聚合反應容器之內容物，加入 10g 之 2,6-二-t-丁基-p-甲酚（住友化學公司製之 Sumilizer BHT：以下同），使己烷之大部分蒸發，於 55°C 下減壓乾燥 12 小時，得到聚合物。聚合物之物性測定結果示於表 1。

將得到之聚合物 100 重量份、碳黑（三菱化學公司製，商品名：N-339）50 重量份、伸展油（共同石油公司製，商品名：X-140）10 重量份、老化防止劑（住友化學公司製，商品名：安吉建 3C）1 重量份、氧化鋅 4 重量份、硬脂酸 2 重量份、硫化促進劑（住友化學公司製，商品名：Soxinol CZ）1 重量份、蠟（大內新興化學工業公司製

，商品名：桑諾克 N) 1.5 重量份、硫 1.75 重量份，以 Laboplasto Mill 混練，再將得到之聚合物組成物以 6 吋輥成形為片狀。然後，使該片狀之聚合物組成物於 160℃ 加熱 15 分鐘進行硫化，對經硫化之片材之回彈性進行評價。評價結果示於表 1。

(比較例 1)

除了將 n-丁基鋰之添加量改為 9.76 毫莫耳，並將 1-苯基-2-吡咯啉酮改為添加 1-甲基-2-吡咯啉酮 0.967g 之外，係與實施例 1 同樣地進行。得到之聚合物及硫化之片材之物性測定結果示於表 1。

(比較例 2)

除了將 n-丁基鋰之添加量改為 8.50 毫莫耳、並將 1-苯基-2-吡咯啉酮改為添加四氯化矽 0.16 毫莫耳及 N,N-二甲基胺基丙基丙烯酸鹽 1.26g 之外，係與實施例 1 同樣地進行。得到之聚合物及經硫化之片材之物性測定結果示於表 1。

[表 1]

	實施例 1	比較例 1	比較例 2
共軛二烯系聚合物 ML ₁₊₄ 100℃	64	55	70
苯乙烯含量 重量%	22	22	22
乙烯基含量 %	59	60	57
片材之回彈性 60℃	64	60	57

五、中文發明摘要

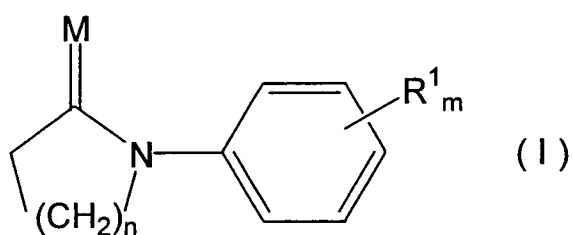
發明之名稱：共軛二烯系聚合物之製造方法、共軛二烯系聚合物及共軛二烯系聚合物組成物

本發明之課題在於，提供可製得回彈性高之聚合物組成物的共軛二烯系聚合物之製造方法、藉由該製造方法所製造之共軛二烯系聚合物、及調配該共軛二烯系聚合物之聚合物組成物。

解決手段為具有下述步驟 A 及步驟 B 的共軛二烯系聚合物之製造方法；

（步驟 A）：於烴溶劑中，藉由鹼金屬觸媒使含有共軛二烯之單體聚合，以製得在具有以共軛二烯為基本之單體單位的聚合物鏈之一端具有來自該觸媒的鹼金屬的聚合物之步驟；

（步驟 B）：使步驟 A 中得到之聚合物與以式（I）表示之化合物在醚化合物存在下反應之步驟；

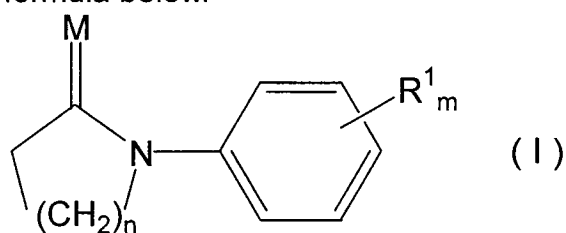


（式中，M 表示氧原子或硫原子，n 表示 0~10 之整數）。

六、英文發明摘要

發明之名稱：METHOD FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE POLYMER, CONJUGATED DIENE POLYMER, AND CONJUGATED DIENE POLYMER COMPOSITION

A method for producing a conjugated diene polymer is provided that includes a step A of polymerizing a conjugated diene-containing monomer in a hydrocarbon solvent in the presence of an alkali metal catalyst, thus giving a polymer having a catalyst-derived alkali metal at one terminus of a polymer chain comprising a conjugated diene-based monomer unit, and a step B of reacting the polymer obtained in step A with a compound represented by the formula below.



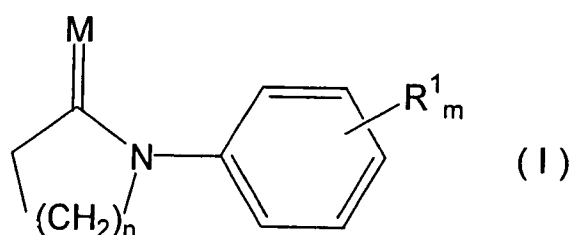
(In the formula, M denotes an oxygen atom or a sulfur atom, R^1 , R^2 , and R^3 independently denote an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, m denotes an integer of 1 to 5, and n denotes an integer of 0 to 5.)

十、申請專利範圍

1.一種共軛二烯系聚合物之製造方法，其特徵為，具有下述步驟 A 及步驟 B：

(步驟 A)：於烴溶劑中，藉由鹼金屬觸媒使含有共軛二烯之單體聚合，以製得在具有以共軛二烯為基本之單體單位的聚合物鏈之一端具有來自該觸媒的鹼金屬的聚合物之步驟；

(步驟 B)：使步驟 A 中得到之聚合物與以式 (I) 表示之化合物在醚化合物存在下反應之步驟；



(式 (I) 中，M 表示氧原子或硫原子， R^1 分別獨立，表示碳原子數 1~5 之烷基或碳原子數 1~5 之烷氧基，n 表示 0~10 之整數，m 表示 0~5 之整數)。

2.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述醚化合物之至少 1 種為環狀醚或脂肪族二醚。

3.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述醚化合物之至少 1 種為四氫呋喃或乙二醇二乙醚。

4.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述鹼金屬觸媒為碳原子數 2~20 之有機鋰化合物或碳原子數 2~20 之有機鈉化合物。

5.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述鹼金屬觸媒為 n-丁基鋰。

6.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述含有共軛二烯之單體為選自由 1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯及 1,3-己二烯所構成的群中之至少 1 種單體。

7.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述共軛二烯系聚合物之乙烯基鍵結量，於以共軛二烯為基本之單體單位的含有量作為 100 莫耳%時，為 10~70 莫耳%。

8.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述聚合物進而含有以芳香族乙烯化合物為基本之單體單位。

9.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述以芳香族乙烯化合物為基本之單體單位的含有量，於以共軛二烯為基本之單體單位與以芳香族乙烯化合物為基本之單體單位的總量作為 100 重量%時，為 10~50 重量%。

10.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述以式 (I) 表示之化合物的使用量，相對於前述鹼金屬觸媒之鹼金屬每 1 莫耳，為 0.06~10 莫耳。

11.如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，於前述步驟 A 中之聚合溫度為 0~150℃，

聚合時間為 5 分鐘~10 小時。

12.一種共軛二烯系聚合物，其特徵為：係以申請專利範圍第 1~11 項中任一項之製造方法所製造。

13.如申請專利範圍第 12 項之共軛二烯系聚合物，其依據 JIS K6300 於 100℃ 測得之門尼黏度（ $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$ ）為 10~200。

14.一種共軛二烯系聚合物組成物，其特徵為：係含有含 10 重量%以上之申請專利範圍第 12 項之共軛二烯系聚合物之橡膠成分（此處，係全部橡膠成分為 100 重量%）與補強劑。

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無