



公告本

I651336

【發明摘要】

【中文發明名稱】

改質共軛二烯系聚合物、改質共軛二烯系聚合物組合物、輪胎及改質共軛二烯系聚合物之製造方法

【中文】

本發明提供一種改質共軛二烯系聚合物，其滿足下述條件(I)~(IV)。

(I)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少兩個波峰。

(II)於將上述分子量分佈曲線中之最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除該波峰(B)外波峰面積最大之波峰設為波峰(T)之情形時，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬~250萬，上述波峰(T)之波峰分子量為15萬~60萬。

(III)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(T)之面積為30%~80%，且上述波峰(B)之面積與上述波峰(T)之面積之合計值為65%以上。

(IV)於上述分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率為60%~99%。

【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】

改質共軛二烯系聚合物、改質共軛二烯系聚合物組合物、輪胎及改質共軛二烯系聚合物之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種改質共軛二烯系聚合物、改質共軛二烯系聚合物組合物、輪胎及改質共軛二烯系聚合物之製造方法。

【先前技術】

近年來，抑制二氧化碳排出量等對環境之考慮成為社會之要求。具體而言，對汽車之低油耗化之要求逐漸增高。

由於此種現狀，作為汽車用輪胎，尤其與地面接觸之輪胎胎面之材料，要求開發一種滾動阻力較小(低遲滯損失)之材料。

另一方面，自安全性之觀點而言，要求開發一種抗濕滑優異，具有實用上充分之耐磨耗性之材料。

為實現該等特性，提出各種改質共軛二烯系聚合物。例如，作為汽車輪胎用橡膠，提出使用具有胺基及烷氧基矽烷基之化合物將共軛二烯系聚合物之末端改質而成之改質共軛二烯系聚合物(例如，參考專利文獻1～4)。

先前，作為輪胎胎面之補強性填充劑，使用碳黑、二氧化矽等。

若使用二氧化矽，則具有可謀求低遲滯損失性及抗濕滑性之提高之優點。然而，碳黑之表面為疏水性，相對於此二氧化矽之表面為親水性，故而具有二氧化矽與共軛二烯系橡膠之親和性較低，與碳黑相比較分散性較差之缺點，因此為了改良分散性，或賦予二氧化矽-共軛二烯系橡膠間

之鍵結，必須另外含有矽烷偶合劑等。

近年來有如下嘗試：藉由於橡膠狀聚合物之活性末端導入與二氧化矽具有親和性或反應性之官能基，而改良二氧化矽於橡膠狀聚合物中之分散性，進而，藉由利用與二氧化矽粒子之鍵結將經改質之聚合末端部封閉，而減低遲滯損失。

例如，於專利文獻1中，作為汽車輪胎用橡膠，提出使共軛二烯系聚合物之末端與含有胺基之烷氧基矽烷類反應而獲得之改質二烯系橡膠、及該改質二烯系橡膠與二氧化矽之組合物。

又，於專利文獻2中，提出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改質二烯系橡膠。

另一方面，已知藉由於橡膠狀聚合物之聚合起始末端導入與碳黑具有親和性之胺基，可將運動性較高之聚合起始末端捕捉至碳黑上，從而減低遲滯損失。

於專利文獻3中提出如下技術：藉由於橡膠狀聚合物之起始末端導入與碳黑具有親和性之胺基，於終止末端導入含有胺基之烷氧基矽烷類，而使橡膠狀聚合物之末端被二氧化矽與碳黑之兩者捕捉，使用該改質橡膠狀聚合物而製造之改質橡膠狀聚合物組合物可謀求更進一步之遲滯損失之減低化。

進而，於專利文獻4中，提出一種於用於汽車輪胎之用途之情形時低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡優異，具有實用上充分之耐磨耗性，且加工性亦優異之改質共軛二烯系聚合物，且作為其製造方法，提出一種改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其具有：聚合步驟，其係使用含有具有特定結構且於分子內具有至少1個氮原子之化合物及有機鋰化合物之聚合起始

劑，使共軛二烯化合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯系化合物進行聚合或共聚，藉此獲得具有活性末端之共軛二烯系聚合物；以及改質步驟，其係使上述共軛二烯系聚合物與特定結構之化合物反應。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2003-171418號公報

[專利文獻2]國際公開第07/114203號手冊

[專利文獻3]日本專利特開2001-131230號公報

[專利文獻4]國際公開第2013/035589號手冊

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，專利文獻1～2中揭示之改質二烯系橡膠雖於調配有二氧化矽之組合物中觀察到遲滯損失之減低效果，但仍存在改良之空間，要求更進一步之特性之改良。

又，專利文獻3之改質橡膠狀聚合物組合物雖藉由於聚合物之兩末端導入官能基而觀察到更進一步之遲滯損失之減低效果，但具有存在加工性惡化之傾向之問題，即於混練中改質之聚合物之分子鏈之末端之改質基與二氧化矽等無機填充劑之反應進行，黏度上升，混練變得困難，或者於混練後加工為片材時易於產生表面粗糙或片材之斷裂等。

進而，專利文獻4之改質共軛二烯系聚合物存在為穩定地獲得低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡優異之改質共軛二烯系聚合物，仍存在應改善之空間的問題。

即，先前，為提高省油耗性能，提出於共軛二烯系聚合物中導入各

種改質劑之技術，於省油耗性能方面獲得一定之效果，但另一方面產生加工性惡化等問題。

於製造輪胎時於聚合物中調配二氧化矽等之情形時，若聚合物之慕尼黏度較高，則混練時未均勻施加應力而無法較佳地混練，二氧化矽之分散性亦變差。相對於此，若增加低分子量成分，可獲得改善加工性之效果，但產生因改質基濃度下降而引起省油耗性能下降之問題。

因此，藉由改質劑之變更或單純之分子量之設定之先前之方法，無法達成省油耗性能與加工性之兼顧。

因此於本發明中，鑒於上述先前技術之問題點，目的在於提供一種改質共軛二烯系聚合物，其於用於汽車輪胎之用途之情形時，低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡優異，具有實用上充分之耐磨耗性，且即使於藉由兩末端改質等而使改質基濃度變高之情形時加工性亦優異。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人進行潛心研究，結果發現將如下之改質共軛二烯系聚合物用於汽車輪胎之用途之情形時，低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡、及加工性優異，具有實用上充分之耐磨耗性，上述改質共軛二烯系聚合物於分子量分佈曲線中具有至少兩個波峰，最高分子量之波峰(B)與除上述波峰(B)外波峰面積最大之波峰(T)之分子量為特定之數值範圍，於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(T)之面積、及波峰(B)之面積與波峰(T)之面積之合計值為特定之數值範圍，於上述分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率為特定之數值範圍。

又，本發明者等人發現，獲得具有特定之分子量之波峰之聚合物且

於該聚合物中添加至少兩種改質劑而獲得改質共軛二烯系聚合物，或者混合具有不同之波峰分子量之高分子量共軛二烯系聚合物與低分子量共軛二烯系聚合物，藉此獲得所期望之聚合鏈，獲得於用於汽車輪胎之用途之情形時，低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡、及加工性優異，具有實用上充分之耐磨耗性之改質共軛二烯系聚合物，從而完成本發明。

即，本發明係如下所述。

[1]

一種改質共軛二烯系聚合物，其滿足下述條件(I)~(IV)。

(I)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少兩個波峰。

(II)於將上述分子量分佈曲線中之最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除該波峰(B)外波峰面積最大之波峰設為波峰(T)之情形時，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬~250萬，上述波峰(T)之波峰分子量為15萬~60萬。

(III)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(T)之面積為30%~80%，且上述波峰(B)之面積與上述波峰(T)之面積之合計值為65%以上。

(IV)於上述分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率為60%~99%。

[2]

如上述[1]之改質共軛二烯系聚合物，其滿足下述條件(1)~(4)。

(1)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少三個波峰。

(2)於將上述分子量分佈曲線中之最低分子量之波峰設為波峰(A)，將最高分子量之波峰設為波峰(B)之情形時，上述波峰(A)之波峰分子量為5萬~20萬，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬~250萬。

(3)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(A)之面積為3%~15%。

(4)上述波峰(A)中所含之經改質之聚合物鏈之比率為上述波峰(A)之面積之60%~99%。

[3]

如上述[1]或[2]之改質共軛二烯系聚合物，其中氮含量為60 ppm~600 ppm。

[4]

如上述[1]至[3]中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中芳香族乙烯系化合物之含量為10~70質量%，共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量為25~70%。

[5]

如上述[1]至[4]中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中慕尼黑黏度為40~90。

[6]

如上述[1]至[5]中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中上述改質共軛二烯系聚合物中所含之經改質之聚合物鏈之比率為40%~99%。

[7]

如上述[1]至[6]中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中上述波峰(B)中所含之經改質之聚合物鏈之比率為上述波峰(B)之面積之60%以上。

[8]

如上述[1]至[7]中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中分子量分佈(Mw/Mn)為1.2～未達2.5。

[9]

如上述[1]至[8]中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中上述波峰(B)中所含之聚合物鏈之芳香族乙烯系化合物之含量為10～70質量%，且共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量為25～70%。

[10]

一種改質共軛二烯系聚合物組合物，其相對於含有如上述[1]至[9]中任一項之改質共軛二烯系聚合物之橡膠組合物100質量份，含有補強填充劑1質量份～150質量份、及硫化劑及硫化促進劑合計0.1質量份～20質量份。

[11]

一種輪胎，其含有如上述[10]之改質共軛二烯系聚合物組合物。

[12]

一種改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其係如上述[1]至[9]中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，且包含以下(步驟1)～(步驟3)。

(步驟1)聚合藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中波峰分子量為5萬～20萬之共軛二烯系聚合物；

(步驟2)於上述共軛二烯系聚合物中添加至少兩種改質劑，獲得含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液；

(步驟3)自上述(步驟2)中獲得之聚合物溶液進行脫溶劑。

[13]

一種改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其係如上述[1]至[9]中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，且包含以下(步驟A)~(步驟D)。

(步驟A)獲得含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為50萬~250萬之波峰之高分子量共軛二烯系聚合物的聚合物溶液；

(步驟B)獲得含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為5萬~20萬之波峰且經具有至少一個氮原子之改質劑改質之低分子量改質共軛二烯系聚合物的聚合物溶液；

(步驟C)將上述(步驟A)與上述(步驟B)中獲得之聚合物以上述高分子量共軛二烯系聚合物與上述低分子量改質共軛二烯系聚合物之質量比成為

(高分子量共軛二烯系聚合物)：(低分子量改質共軛二烯系聚合物)=
15：85~85：15之比率混合，獲得聚合物之混合物；

(步驟D)於上述(步驟C)中獲得之聚合物混合物為聚合物溶液之情形時，自該聚合物溶液進行脫溶劑。

[發明之效果]

根據本發明，獲得低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡優異，具有實用上充分之耐磨耗性，且加工性亦優異之改質共軛二烯系聚合物。

【實施方式】

以下，詳細說明用以實施本發明之形態(以下稱為「本實施形態」)，但本發明不受以下所示之形態限定，可於其主旨範圍內進行各種變化而實施。

[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滿足下述條件(I)~(IV)。

(I)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少兩個波峰。

(II)於將上述分子量分佈曲線中之最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除該波峰(B)外波峰面積最大之波峰設為波峰(T)之情形時，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬～250萬，上述波峰(T)之波峰分子量為15萬～60萬。

(III)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(T)之面積為30%～80%，且上述波峰(B)之面積與上述波峰(T)之面積之合計值為65%以上。

(IV)於上述分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率為60%～99%。

又，本實施形態之改質共軛二烯系聚合物較佳為滿足下述條件(1)～(4)。

(1)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少三個波峰。

(2)於將上述分子量分佈曲線中之最低分子量之波峰設為波峰(A)，將最高分子量之波峰設為波峰(B)之情形時，上述波峰(A)之波峰分子量為5萬～20萬，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬～250萬。

(3)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(A)之面積為3%～15%。

(4)上述波峰(A)中所含之經改質之聚合物鏈之比率為上述波峰(A)之面積之60%～99%。

(重量平均分子量)

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，就加工性或下述改質共軛二烯系聚合物組合物之耐磨耗性等性能之觀點而言，重量平均分子量較佳為10萬～200萬，更佳為20萬～150萬，進而較佳為35萬～110萬。

改質共軛二烯系聚合物之重量平均分子量可藉由實施例中記載之方法而測定。

(波峰分子量)

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物於藉由GPC測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少兩個波峰。

本實施形態中之所謂分子量分佈曲線之波峰，係指將藉由GPC測定而獲得之分子量分佈曲線之總面積設為100%時具有1.0%以上之面積且具有峰頂者。

所謂峰頂係指由基準線或極小值夾持之取極大值之點。

於波峰為一個之情形時，冷流(成型之橡膠於室溫下流出，產生變化之現象)激烈，進而改質共軛二烯系聚合物組合物之強度降低。

另一方面，於波峰為兩個之情形時，可有效防止上述冷流，且謀求耐磨耗性、加工性之平衡之提高。於波峰為三個之情形時，就使耐磨耗性與加工性高度平衡之觀點而言較佳。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物藉由改質劑之添加量、改質劑之種類或波峰分子量不同之共聚物之混合，可將分子量分佈曲線之波峰控制為兩個以上。

於將本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之分子量分佈曲線之至少兩個波峰中最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除該波峰(B)外面積最大之波峰設為波峰(T)之情形時，就耐磨耗性與脫水乾燥時之改質共軛二烯系

聚合物之粉體生成抑制之觀點而言，波峰(B)之波峰分子量為50萬～250萬，較佳為50萬～200萬，更佳為55萬～150萬。

所謂脫水乾燥時之改質共軛二烯系聚合物之粉體生成抑制係指使改質共軛二烯系聚合物脫水乾燥時，抑制粉體生成。若生成粉體，則存在塵爆之危險性，生產穩定性下降，而藉由將波峰(B)之波峰分子量控制為上述範圍，可抑制粉體之產生。脫水乾燥時之改質共軛二烯系聚合物之粉體生成量可藉由對製造步驟之脫水乾燥步驟後之改質共軛二烯系聚合物進行取樣並測定粒度分佈而確認。

就加工性及製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著抑制之觀點而言，上述波峰(T)之分子量為15萬～60萬，較佳為16萬～55萬，更佳為18萬～50萬。

所謂製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著抑制係指於製造步驟內，抑制改質共軛二烯系聚合物附著於製造裝置之壁面或底部。若於製造步驟內改質共軛二烯系聚合物附著於製造裝置之壁面或底部，則由於因熱所引起之改質共軛二烯系聚合物之劣化等，導致品質穩定性下降，而藉由將上述波峰(T)控制於上述範圍，可抑制改質共軛二烯系聚合物之附著。於將改質共軛二烯系聚合物脫水及/或脫溶劑之步驟或後續之步驟中，粉末狀及/或粒狀之改質共軛二烯系聚合物附著於製造裝置內之情形時，存在若其經時劣化者混入最終產物中，則導致改質共軛二烯系聚合物整體之品質惡化之虞。故而，必須定期去除附著之改質共軛二烯系聚合物，但於工業製造步驟中，於藉由連續運轉實施乾燥步驟之情形時，存在為去除附著之改質共軛二烯系聚合物而必須終止運轉，從而使生產效率降低之虞。

如上所述，藉由將本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之上述波峰(T)之分子量調整為特定數值範圍，或調整本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之分子量分佈，可抑制改質共軛二烯系聚合物之附著，可減輕去除作業之負荷，連續運轉之中斷亦可變少，故而於製造步驟中可實現較高之生產效率。

製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著性可藉由測量製造步驟之脫水乾燥後於壁面或底部附著之改質共軛二烯系聚合物量而確認。

於將本實施形態之較佳改質共軛二烯系聚合物之分子量分佈曲線之三個以上之波峰中最低分子量之波峰設為波峰(A)，將最高分子量之波峰設為波峰(B)之情形時，就加工性之提高、遲滯損失之減低、進而製造步驟內之共軛二烯系聚合物之附著抑制之觀點而言，波峰(A)之波峰分子量較佳為5萬～20萬，更佳為5萬～18萬，進而較佳為5萬～16萬。

波峰(A)之波峰分子量、波峰(T)之波峰分子量及波峰(B)之波峰分子量可藉由調整聚合起始劑之添加量而控制為上述數值範圍。

就加工性或製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著抑制之觀點而言，本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中存在分子量分佈曲線中除上述波峰(B)外波峰面積最大之波峰，即波峰(T)。

另一方面，就聚合之再現性提高之觀點而言，除波峰(T)與波峰(B)外之波峰數較佳為三個以下，更佳為兩個以下，進而較佳為一個以下。

於存在除波峰(T)與波峰(B)外之波峰之情形時，就加工性之提高、遲滯損失之減低、進而製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著抑制之觀點而言，該「除波峰(T)與波峰(B)外之波峰」之波峰分子量較佳為5萬～20萬，更佳為5萬～18萬，進而較佳為5萬～16萬。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，於分子量分佈曲線中具有三個以上之波峰之情形時，較佳為於波峰(A)與波峰(B)之間存在至少一個以上之波峰。

根據本發明者之研究，波峰(A)及波峰(B)之分子量對加工性或耐磨耗性之幫助較大。因此，就使耐磨耗性變得良好之觀點而言，存在控制波峰(A)與波峰(B)之間存在之波峰之分子量或面積之必要性不高之傾向。

另一方面，就生產穩定性之觀點而言，除波峰(A)與波峰(B)外之波峰數較佳為三個以下，更佳為兩個以下，進而較佳為一個。

進而，就加工性與耐磨耗性之平衡之觀點而言，除波峰(A)與波峰(B)外之波峰之波峰分子量較佳為15萬～80萬，更佳為15萬～60萬。

(分子量分佈)

對本實施形態之改質共軛二烯系聚合物而言，將藉由GPC測定而獲得之分子量分佈曲線之總面積設為100%時，將最低分子量之波峰設為波峰(A)，將最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除波峰(B)外波峰面積最大之波峰設為波峰(T)之情形時，就耐磨耗性與加工性之平衡之觀點而言，波峰(A)之面積較佳為3%～15%，更佳為3%～12%，進而較佳為3%～10%。藉由使波峰(A)之面積為上述範圍，可減少聚合後之慕尼黑黏度之變化。

又，就耐磨耗性與加工性之平衡之觀點而言，波峰(B)之面積較佳為10%～70%，更佳為15%～65%，進而較佳為20～60%。

進而，就加工性及防止脫水乾燥時改質共軛二烯系聚合物之粉體生成之觀點而言，波峰(T)之面積為30%～80%，較佳為32%～80%，更佳為35%～75%。

進而又，就製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著抑制之觀點而言，波峰(B)之面積與波峰(T)之面積之合計值為65%以上，較佳為70%以上，更佳為75%~97%。

再者，於算出各波峰之波峰面積時，波峰重疊之情形時，自波峰間存在之取極小值之點向下方作垂線，分割波峰，從而計算各波峰之面積。

上述波峰(A)、波峰(B)及波峰(T)之面積，進而波峰(B)之面積與波峰(T)之面積之合計值可藉由調整改質共軛二烯系聚合物之製造步驟中之改質劑之添加量或波峰分子量不同之共聚物之混合比率，即摻合比率，而控制為上述數值範圍。

又，作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之分子量分佈(重量平均分子量/數量平均分子量)，就加工性或低遲滯損失性之觀點而言，較佳為1.20~3.00，更佳為1.20~未達2.50，進而較佳為1.25~未達2.40。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，就低遲滯損失性之觀點而言，上述分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率為60~99%，較佳為65%~99%，更佳為70%~99%。

所謂自低分子量側至面積成為5%之點係指於上述分子量分佈曲線中將分子量100之點作為起點累計面積之情形時達到5%之點。

所謂自低分子量側至面積成為5%之點所含之經改質之聚合物鏈之比率，係指將分子量100之點作為起點自低分子量側至面積成為5%之點之間所含之共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率。

上述分子量分佈曲線中自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率可藉由實施例中記載之方法而測定。

分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率可藉由使用藉由使於分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰化合物反應而獲得之聚合起始劑，或調整改質劑之添加量，而控制為上述數值範圍。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，上述波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率較佳為60%~99%，更佳為70%~99%，進而較佳為75%~99%。

所謂波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率，即指波峰(A)中之共軛二烯系聚合物之改質率。

若波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率為60%以上，則低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡良好，若為99%以下，則加工性良好，故而較佳。

於波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率未達60%之情形時，低遲滯損失性顯著惡化，故而欠佳。

改質共軛二烯系聚合物中之上述波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率可藉由使用藉由使於分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰化合物反應而獲得之聚合起始劑，或改質劑之添加量，而控制為上述數值範圍。較佳為相對於實際添加之有機鋰化合物每1莫耳，添加0.6~1.0莫耳之於分子內具有至少一個氮原子之化合物。

基本上波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率可如下述實施例中所記載，藉由GPC進行測定而求出，但於波峰分子量、波峰面積、改質共軛二烯系聚合物中之合計之經改質之聚合物鏈比率明確之情形時，亦可藉由下式而求得。

[數1]

改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率(%) = 波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之波峰面積(%) + 波峰(A)以外之面積(%)

[數2]

波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率(%) = (波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之波峰面積(%) / 波峰(A)之波峰面積(%)) × 100

例如，於日本專利特開2012-172077之實施例1之情形時，認為僅於波峰(A)中具有非改質部，故而根據實施例1中記載之值，改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率 = 90%，波峰(A)以外之面積 = 86%，故而根據上述[數1]，波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之波峰面積為4%，根據[數2]，可算出波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率 = 28.6%。

(慕尼黑黏度)

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之慕尼黑黏度，就生產穩定性之觀點而言，較佳為40~90，更佳為45~85，進而較佳為50~85。

改質共軛二烯系聚合物之慕尼黑黏度可藉由聚合起始劑之添加量或改質劑之添加量，而控制為上述數值範圍。

(氮含量)

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，就低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡改善之觀點而言，改質共軛二烯系聚合物中之氮含量為60~600 ppm，較佳為80~500 ppm，更佳為80~450 ppm。

改質共軛二烯系聚合物中之氮含量可藉由使用藉由使於分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰化合物反應而獲得之聚合起始劑，或改質劑之種類之選擇及改質劑之添加量之調整，而控制為上述數值範圍。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物可為選自由使一種共軛二烯化

合物聚合而獲得之聚合物、使兩種以上之共軛二烯化合物共聚而獲得之共聚物、或使一種或兩種以上之共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物共聚而獲得之共聚物所組成之群中之任一者。

使共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物共聚而獲得之共聚物可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。

作為無規共聚物，例如可列舉：丁二烯-異戊二烯無規共聚物、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。

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：統計上近似於無規組成之完全無規共聚物、組成以錐狀分佈之錐狀(梯度)無規共聚物等。共軛二烯之鍵結方式即1,4-鍵結或1,2-鍵結等之組成可均勻，亦可具有分佈。

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之觀點而言，芳香族乙烯系化合物之含量較佳為10~70質量%，更佳為10~65質量%，進而較佳為10~60質量%。

芳香族乙烯系化合物之含量可藉由下述實施例中記載之方法而測定，可藉由聚合中所使用之芳香族乙烯系化合物量而控制為上述數值範圍。

又，作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，就耐磨耗性之觀點而言，共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25~70%，更佳為25~68%，進而較佳為25~65%。

乙烯基鍵結量可藉由下述實施例中記載之方法而測定，可藉由反應溫度或下述極性化合物之添加量或種類而控制為上述數值範圍。

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之觀點而言，波峰(B)中所含之聚合物鏈之芳香族乙烯系化合物之含量較佳為10～70質量%，更佳為10～65質量%，進而較佳為10～60質量%。

又，就耐磨耗性之觀點而言，波峰(B)中所含之聚合物鏈之共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25～70%，更佳為25～68%，進而較佳為25～65質量%。

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之觀點而言，波峰(A)中所含之芳香族乙烯系化合物之含量較佳為10～70質量%，更佳為10～65質量%，進而較佳為10～60質量%。

又，就耐磨耗性之觀點而言，波峰(A)中所含之聚合物鏈之共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25～70%，更佳為25～68%，進而較佳為25～65%。

波峰(B)中所含之聚合物鏈之芳香族乙烯系化合物之含量可藉由調整聚合中所使用之芳香族乙烯系化合物量而控制為上述數值範圍。

波峰(B)中所含之聚合物鏈之共軛二烯化合物部分之乙烯基鍵結量可藉由反應溫度或下述極性化合物之添加量或種類之調整而控制為上述數值範圍。

波峰(A)中所含之聚合物鏈之芳香族乙烯系化合物之含量可藉由調整聚合中所使用之芳香族乙烯系化合物量而控制為上述數值範圍。

波峰(A)中所含之聚合物鏈之共軛二烯化合物部分之乙烯基鍵結量可藉由反應溫度或下述極性化合物之添加量或種類之調整而控制為上述數值範圍。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，作為該改質共軛二烯系聚合物中所含之經改質之聚合物鏈之比率，就低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡改善之觀點而言，較佳為40%~99%，更佳為60~99%，進而較佳為80~99%。

該改質共軛二烯系聚合物中所含之經改質之聚合物鏈之比率可藉由實施例所示之經改質之聚合物鏈之比率而測定，可藉由使用利用分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰化合物之反應獲得之聚合起始劑或藉由改質劑之添加量，而控制為上述數值範圍。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，就耐磨耗性提高之觀點而言，於藉由GPC測定而獲得之分子量分佈曲線中，最高分子量之波峰(B)中所含之經改質之聚合物鏈之比率較佳為上述波峰(B)之面積之60%以上，更佳為65%以上，進而較佳為70%以上。

波峰(B)中所含之經改質之聚合物鏈之比率可藉由實施例所示之經改質之聚合物鏈之比率而測定，可藉由使用利用分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰化合物之反應獲得之聚合起始劑或調整改質劑之添加量，而控制為上述數值範圍。

[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包含製造含有乙烯系芳香族化合物單元與共軛二烯化合物單元之共軛二烯系聚合物之步驟，有(1)藉由聚合而製造具有至少兩個分子量波峰之聚合物之第一製造方法、及(2)混合兩種以上之聚合物之第二製造方法。

(第一製造方法)

第一製造方法具有下述(步驟1)~(步驟3)。

(步驟1)聚合藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中波峰分子量為5萬~20萬之共軛二烯系聚合物。

(步驟2)於上述共軛二烯系聚合物中添加至少兩種改質劑，獲得含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液。

(步驟3)自上述(步驟2)中獲得之聚合溶液進行脫溶劑。

(步驟1)

於上述(步驟1)中，作為要聚合之共軛二烯系聚合物，就加工性與遲滯損失減低之觀點而言，於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中，波峰分子量較佳為5萬~20萬，更佳為5萬~18萬，進而較佳為5萬~16萬。

又，於上述(步驟1)中，較佳為於開始聚合時添加聚合起始劑，就低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡改善之觀點而言，該聚合起始劑較佳為於分子內具有氮原子之化合物與有機鋰之反應物。

((步驟1)中獲得之共軛二烯系聚合物)

上述(步驟1)中獲得之共軛二烯系聚合物係共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物之共聚物，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之觀點而言，共軛二烯系聚合物中之乙烯系芳香族化合物之含量較佳為10質量%~70質量%，更佳為10質量%~65質量%，進而較佳為10質量%~60質量%。共軛二烯系聚合物中之共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25~70%，更佳為25~68%，進而較佳為25~65%。

於使用使具有改質基之化合物反應之聚合起始劑之情形時，聚合出起始末端經改質之共聚物。共軛二烯系聚合物較佳為起始末端經改質，就耐磨耗性或低遲滯損失性之觀點而言，經改質之聚合物鏈之比率較佳為

60%~99%，更佳為65%~99%，進而較佳為70%~99%。

(步驟2)

於上述(步驟2)中，於上述共軛二烯系聚合物中添加至少兩種改質劑，獲得改質共軛二烯系聚合物。

就生產時之聚合再現性之觀點而言，改質劑較佳為三種以下，更佳為兩種。

進而，於(步驟2)中添加之改質劑包含官能基數不同之改質劑。

例如，可為8官能性改質劑與4官能改質劑之組合、或6官能性改質劑與3官能性改質劑之組合、8官能性改質劑與4官能性改質劑與2官能性改質劑之組合等，亦可為6官能性改質劑與3官能性改質劑與不同於上述3官能改質劑之3官能性改質劑之組合等。

(步驟2)係於上述(步驟1)後實施，為防止上述(步驟1)中獲得之共軛二烯系聚合物之活性末端之失活，(步驟2)較佳為於(步驟1)結束後30分鐘以內開始，更佳為於20分鐘以內開始。

若上述(步驟1)之聚合中或聚合結束後活性末端之失活較多，則波峰(A)之面積增加，低遲滯損失性或耐磨耗性下降。

(步驟3)

於上述(步驟3)中，自如上述方式獲得之含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液進行脫溶劑。

關於脫溶劑，可使用公知之脫溶劑之方法。例如可列舉：藉由蒸汽汽提等分離溶劑後，將共軛二烯系聚合物過濾分離，進而對其進行脫水及乾燥而獲得共軛二烯系聚合物之方法；藉由閃蒸罐進行濃縮，進而以排氣擠出機等進行去揮發之方法；藉由轉筒乾燥機等直接去揮發之方法等。

於共軛二烯系聚合物為一種或兩種以上之共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物共聚而獲得之共聚物之情形時，作為該共聚物之聚合中所使用之總單體量中之乙烯系芳香族化合物之含量，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之觀點而言，乙烯系芳香族化合物之含量較佳為10質量%~70質量%，更佳為10質量%~65質量%，進而較佳為10質量%~60質量%。

< 共軛二烯化合物 >

作為共軛二烯化合物，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-庚二烯、1,3-己二烯等，但並不限定於以上。

其等可僅單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

就工業上獲取之容易性之觀點而言，作為較佳之共軛二烯化合物，可列舉1,3-丁二烯、異戊二烯。

< 乙烯系芳香族化合物 >

作為乙烯系芳香族化合物，例如可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、2-乙烯基萘、二乙烯基苯、二苯基乙烯，但並不限定於以上。

其等可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。就工業上獲取之容易性之觀點而言，作為較佳之化合物，可列舉苯乙烯。

再者，乙烯系芳香族化合物之嵌段率可藉由以四氧化鐵為觸媒藉由過氧化第三丁基將嵌段共聚物氧化分解之方法而測定(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci.1, 429(1946)中記載之方法)。於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，作為該乙烯系芳香族化合物之嵌段率，就低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡之觀點而言，較佳為未達5質量%。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之微結構(順式、反式之比率，乙烯基鍵結量)可藉由下述聚合時之聚合溫度或極性化合物之種類、添加量等而任意控制。

通常若乙烯基鍵結量變高，則耐磨耗性下降，故而為獲得實用上良好之耐磨耗性，本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25~70%，更佳為25~68%，進而較佳為25~65%。

作為該乙烯基鍵結量，於共軛二烯系聚合物為丁二烯與苯乙烯之共聚物之情形時，可藉由漢普頓(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基鍵結量(1,2-鍵結量)。

於微結構(上述共軛二烯系共聚物中之各鍵結量)為上述範圍內，進而共聚物之玻璃轉移溫度為 -65°C ~ -15°C 之範圍內時，可獲得低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡更優異之硫化物。

關於玻璃轉移溫度，可依據ISO22768：2006，一面於特定之溫度範圍內升溫一面記錄DSC(differential scanning calorimeter，示差掃描熱量測定)曲線，將DSC微分曲線之峰頂(拐點)作為玻璃轉移溫度。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之活性末端改質前之共軛二烯系聚合物之聚合反應、或其後之聚合終止末端之改質反應較佳為於特定之溶劑中進行。

作為溶劑，例如可使用：丁烷、戊烷、己烷、異戊烷、庚烷、辛烷、異辛烷等脂肪族烴；環戊烷、甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等脂環式烴；或苯、甲苯、乙苯、二甲苯等芳香族烴等烴溶劑，

但並不限定於以上。

其等可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

< 聚合起始劑 >

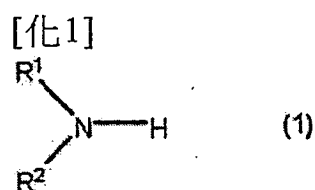
於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，可使用含有於分子內具有至少一個氮原子之化合物及有機鋰化合物之特定之聚合起始劑。

聚合起始劑較佳為含有於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物，亦可含有不具有氮之有機鋰化合物。

作為於分子內具有至少一個氮原子之化合物，例如可列舉下式(1)或(2)所表示者，於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物可預先於特定之反應器中製備，亦可與下述共聚同時或者於其之前使於分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰反應而製備。

[於分子內具有至少一個氮原子之化合物]

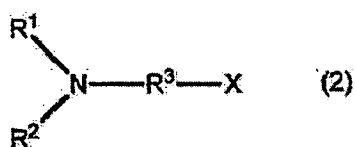
作為於分子內具有至少一個氮原子之化合物，可使用下述式(1)、(2)所表示之化合物。



上述式(1)中， R^1 及 R^2 可相同亦可不同，為選自由碳數1~12之烷基、碳數3~14之環烷基及碳數6~20之芳烷基所組成之群中之任一者。

R^1 及 R^2 可鍵結而與鄰接之氮原子一同形成環狀結構，該情形時之 R^1 及 R^2 為總碳數4~12之烴基，可具有不飽和鍵，亦可具有支鏈結構。

[化2]



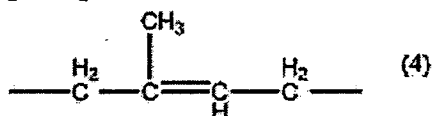
上述式(2)中， R^1 及 R^2 與上述式(1)中之 R^1 及 R^2 相同， R^3 為碳數1~20之伸烷基或式(3)~(5)之任一者。

再者，於上述 R^3 為碳數1~20之伸烷基之情形時，X為Cl、Br、I之任一者，於上述 R^3 為下述式(3)~(5)之任一者之情形時，X為氫原子。

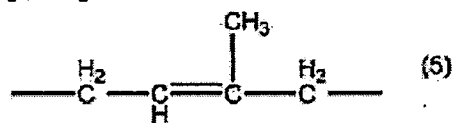
[化3]



[化4]



[化5]



構成利用本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法獲得之改質共軛二烯系聚合物之共軛二烯系聚合物可為單一之共軛二烯化合物之聚合物或不同種類之共軛二烯化合物之共聚物，又，亦可為共軛二烯化合物與可與該共軛二烯化合物共聚之化合物之共聚物。例如可列舉：共軛二烯化合物與芳香族乙烯系化合物之共聚物。

於作為聚合步驟之(步驟1)中，較佳為使用含有式(1)或(2)所表示之於分子內具有至少一個氮原子之化合物及有機鋰化合物之聚合起始劑，使共軛二烯化合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯系化合物進行聚合或共聚，獲得具有活性末端之共軛二烯系聚合物。

聚合起始劑較佳為含有藉由使於分子內具有至少一個氮原子之化合

物與有機鋰化合物反應而獲得的下述式(7)或(8)所表示之於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物，亦可含有不具有氮之有機鋰化合物。

該式(7)或(8)所表示之於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物可預先於特定之反應器中製備，亦可供給至用以進行聚合或共聚之反應器中，與聚合或共聚同時或者於其之前，使於分子內具有至少一個氮原子之化合物與有機鋰反應。

作為(步驟1)之聚合步驟中獲得之共軛二烯系聚合物之較佳形態，為使於分子末端具有源自式(1)或(2)所表示之化合物之結構之聚合鏈之比率成為60質量%~99質量%，關於有機鋰化合物與於分子內具有至少一個氮原子之化合物之比率，較佳為以相對於有機鋰化合物，於分子內具有至少一個氮原子之化合物成為等莫耳之方式添加。

有機鋰化合物通常作為溶解於溶劑中之溶液而使用，由於該溶劑中之雜質或作為原料之單體中之雜質之影響，實際添加之有機鋰化合物之一部分無活性。故而，較佳為相對於實際添加之有機鋰化合物每1莫耳，添加0.6~1.0莫耳之式(1)或(2)所表示之化合物，從而實現相對於活性有機鋰，於分子內具有至少一個氮原子之化合物成為等莫耳。

[式(1)或式(2)所表示之化合物]

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，如上所述，就遲滯損失減低之觀點而言，較佳為使用使作為於分子內具有至少一個氮原子之化合物之式(1)、(2)之化合物與有機鋰化合物反應而成之下述式(7)及式(8)所表示之化合物，作為聚合起始劑。

式中， R^1 及 R^2 可相同亦可不同，為選自由碳數1~12之烷基、碳數3~14之環烷基及碳數6~20之芳烷基所組成之群中之任一者。

作為式(1)中之 R^1 及 R^2 基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、環丙基、環己基、3-苯基-1-丙基、異丁基、癸基、庚基、苯基等，但並不限定於以上。

作為式(1)所表示之化合物，例如可列舉：二甲胺、二乙胺、二丁胺、二丙胺、二庚胺、二己胺、二辛胺、二(2-乙基己基)胺、二癸胺、乙基丙胺、乙基丁胺、乙基苄胺、甲基苄胺等，但並不限定於以上，若滿足上述式(1)之條件，則包含其等之類似物。

作為式(1)所表示之化合物，就下述共軛二烯系聚合物組合物之遲滯損失減低、或下述改質共軛二烯系聚合物之不良氣味之減低之觀點而言，較佳為二丁胺、二己胺，更佳為二丁胺。

又，式(1)中， R^1 及 R^2 可鍵結而與鄰接之氮原子一同形成環狀結構，該情形時之 R^1 及 R^2 為總碳數4~12之烴基，可具有不飽和鍵，亦可具有支鏈結構。

於 R^1 及 R^2 鍵結之情形時，作為上述式(1)所表示之化合物，例如可列舉：哌啶、六亞甲基亞胺、氮雜環辛烷、1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛烷、1,2,3,6-四氫吡啶基、3,5-二甲基哌啶等，並不限定於其等，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

作為式(1)所表示之化合物，就下述共軛二烯系聚合物組合物之遲滯損失減低、或下述共軛二烯系聚合物之不良氣味之減低之觀點而言，較佳為哌啶、六亞甲基亞胺、氮雜環辛烷、1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛烷、3,5-二甲基哌啶，更佳為哌啶、六亞甲基亞胺、3,5-二甲基哌啶。

式(2)中， R^1 及 R^2 之定義與上述式(1)中之 R^1 及 R^2 相同。

R^3 為碳數1~20之伸烷基或式(3)~(5)之任一者。

其中，於上述 R^3 為碳數1~20之伸烷基之情形時，X為Cl、Br、I之任一者，於上述 R^3 為式(3)~(5)之任一者之情形時，X為氫原子。

作為式(2)所表示之化合物，就與碳黑、二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點而言， R^3 之碳數較佳為2~16，更佳為3~10。

於 R^3 為碳數1~20之伸烷基之情形時，作為式(2)所表示之化合物，例如可列舉：3-氯-二甲基丙烷-1-胺、3-氯-二乙基丙烷-1-胺、3-氯-二丁基丙烷-1-胺、3-氯-二丙基丙烷-1-胺、3-氯-二庚基丙烷-1-胺、3-氯-二己基丙烷-1-胺、3-氯丙基-乙基己烷-1-胺、3-氯-二癸基丙烷-1-胺、3-氯-乙基丙烷-1-胺、3-氯-乙基丁烷-1-胺、3-氯-乙基丙烷-1-胺、苄基-3-氯-乙基丙烷-1-胺、3-氯-乙基苯乙基丙烷-1-胺、3-氯-甲基苯乙基丙烷-1-胺、1-(3-氯丙基)哌啶、1-(3-氯丙基)六亞甲基亞胺、1-(3-氯丙基)氮雜環辛烷、6-(3-氯丙基)-1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛烷、1-(3-氯丙基)-1,2,3,6-四氫吡啶基、1-(3-溴丙基)六亞甲基亞胺、1-(3-碘丙基)六亞甲基亞胺、1-(3-氯丁基)六亞甲基亞胺、1-(3-氯戊基)六亞甲基亞胺、1-(3-氯己基)六亞甲基亞胺、1-(3-氯癸基)六亞甲基亞胺等，但並不限定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。就與碳黑、二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點而言，作為式(2)所表示之化合物，較佳為3-氯-二丁基丙烷-1-胺、1-(3-氯丙基)六亞甲基亞胺，更佳為1-(3-氯丙基)哌啶、1-(3-氯丙基)六亞甲基亞胺。

於 R^3 為上述式(3)~(5)之任一者之情形時，作為上述式(2)所表示之化合物，例如可列舉：N,N-二甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二乙基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丁基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丙基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二庚基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二己基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二辛基-2-丁烯

基-1-胺、N,N-(二-2-乙基己基)-2-丁烯基-1-胺、N,N-二癸基-2-丁烯基-1-胺、N,N-乙基丙基-2-丁烯基-1-胺、N,N-乙基丁基-2-丁烯基-1-胺、N,N-乙基苄基-2-丁烯基-1-胺、N,N-甲基苄基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二甲基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二乙基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丁基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丙基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二庚基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二己基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二甲基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二乙基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丁基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丙基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二庚基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二己基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、1-(2-丁烯基)哌啶、1-(2-丁烯基)六亞甲基亞胺、1-(2-丁烯基)氮雜環辛烷、6-(2-丁烯基)-1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛烷、1-(2-丁烯基)-1,2,3,6-四氫吡啶基、(2-甲基-2-丁烯基)六亞甲基亞胺、(3-甲基-2-丁烯基)六亞甲基亞胺等，但並不限定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

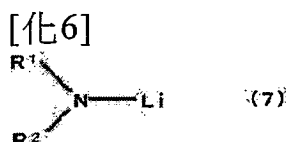
就下述改質共軛二烯系聚合物組合物之遲滯損失減低之觀點而言，式(2)所表示之化合物較佳為N,N-二丁基-2-丁烯基-1-胺、1-(2-丁烯基)六亞甲基亞胺，更佳為1-(2-丁烯基)哌啶、1-(2-丁烯基)六亞甲基亞胺。

[有機鋰化合物]

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，作為聚合步驟中之聚合起始劑中所含之有機鋰化合物，例如可列舉：正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、正丙基鋰、異丙基鋰等，但並不限定於以上。

作為上述式(1)或(2)所表示之化合物之有機鋰化合物，若於式(1)或(2)所表示之化合物之存在下添加特定之有機鋰化合物，則可藉由反應而製造。

式(1)或(2)所表示之化合物之有機鋰化合物係藉由與聚合單體反應而開始聚合。作為式(1)或(2)所表示之化合物之有機鋰化合物，若為可進行陰離子聚合者，則並無特別限制，可使用下述式(7)、式(8)所表示之化合物。



上述式(7)中， R^1 及 R^2 可相同亦可不同，為選自由碳數1~12之烷基、碳數3~14之環烷基及碳數6~20之芳烷基所組成之群中之任一者。

R^1 及 R^2 包含但不限於例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、環丙基、環己基、3-苯基-1-丙基、異丁基、癸基、庚基、苯基等各基。

作為上述式(7)所表示之化合物，例如可列舉：二甲胺基鋰、二乙胺基鋰、二丁胺基鋰、二丙胺基鋰、二庚胺基鋰、二己胺基鋰、二辛胺基鋰、二-2-乙基己胺基鋰、二癸胺基鋰、乙基丙胺基鋰、乙基丁胺基鋰、乙基苳胺基鋰、甲基苳乙胺基鋰，但並不限定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

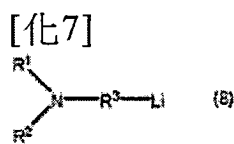
就於溶劑中之可溶性或下述改質共軛二烯系聚合物組合物之遲滯損失減低之觀點而言，作為式(7)所表示之化合物，較佳為二丁胺基鋰、二己胺基鋰。更佳為二丁胺。

上述式(7)中， R^1 及 R^2 可鍵結而與鄰接之氮原子一同形成環狀結構，該情形時之 R^1 與 R^2 為總碳數4~12之烴基，可具有不飽和鍵，亦可具有支鏈結構。

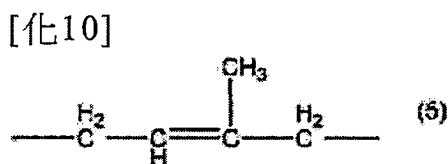
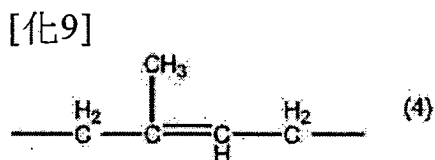
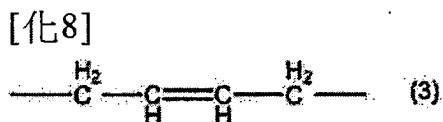
於 R^1 及 R^2 鍵結之情形時，作為上述式(7)所表示之化合物，例如可列舉：哌啶基鋰、六亞甲基亞胺基鋰、鋰氮雜環辛烷、鋰-1,3,3-三甲基-6-

氮雜環雙[3.2.1]辛烷、1,2,3,6-四氫吡啶基鋰、3,5-二甲基哌啶基鋰等，但並不限定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

就聚合起始劑於溶劑中之可溶性或下述改質共軛二烯系聚合物之不良氣味之減低之觀點而言，作為式(7)所表示之化合物，較佳為哌啶基鋰、六亞甲基亞胺基鋰、鋰氮雜環辛烷、鋰-1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛烷、3,5-二甲基哌啶基鋰，更佳為哌啶基鋰、六亞甲基亞胺基鋰、3,5-二甲基哌啶基鋰。



上述式(8)中， R^1 及 R^2 可相同亦可不同，為選自由碳數2~12之烷基、碳數8~14之環烷基及碳數6~20之芳烷基所組成之群中之任一者。 R^3 表示碳數1~20之伸烷基或下述式(3)~(5)之任一者。



式(8)中，於 R^3 為碳數1~20之伸烷基之情形時，就與碳黑、二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點而言， R^3 之碳數較佳為2~16，更佳為3~10。

於 R^3 為碳數1~20之伸烷基之情形時，作為上述式(8)所表示之化合

物，例如可列舉：(3-(二甲胺基)-丙基)鋰、(3-(二乙胺基)-丙基)鋰、(3-(二丙胺基)-丙基)鋰、(3-(二丁胺基)-丙基)鋰、(3-(二戊基胺基)-丙基)鋰、(3-(二己胺基)-丙基)鋰、(3-(二辛胺基)-丙基)鋰、(3-(乙基己胺基)-丙基)鋰、(3-(二癸胺基)-丙基)鋰、(3-(乙基丙胺基)-丙基)鋰、(3-(乙基丁胺基)-丙基)鋰、(3-(乙基苄胺基)-丙基)鋰、(3-(甲基苄乙胺基)-丙基)鋰、(4-(二丁胺基)-丁基)鋰、(5-(二丁胺基)-戊基)鋰、(6-(二丁胺基)-己基)鋰、(10-(二丁胺基)-癸基)鋰，但並不限定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

上述式(8)所表示之化合物中，就與碳、二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點而言，更佳為(3-(二丁胺基)-丙基)鋰。

於 R^3 為式(3)~(5)所表示之任一者之情形時，作為上述式(8)所表示之化合物，例如可列舉：(4-(二甲胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二乙胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二丁胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二丙胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二庚胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二己胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二辛胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二-2-乙基己胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二癸胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(乙基丙胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(乙基丁胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(乙基苄胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(甲基苄乙胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二甲胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二乙胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二丁胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二丙胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二庚胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二己胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二甲胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二乙胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二丁胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二丙胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二庚胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(二己胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰，但並不限

定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

就作為聚合起始劑之反應性之觀點而言，較佳為(4-(二甲胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二乙胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(二丁胺基)-2-丁烯基)鋰，更佳為(4-(二丁胺基)-2-丁烯基)鋰。

於上述式(8)中， R^1 及 R^2 可鍵結而與鄰接之氮原子一同形成環狀結構，於該情形時， R^1 與 R^2 為總碳數4~12之烴基，可具有不飽和鍵，亦可具有支鏈結構。

於 R^1 及 R^2 鍵結之情形時，作為式(8)所表示之化合物，例如可列舉：
(3-(哌啶基)丙基)鋰、(3-(六亞甲基亞胺基)丙基)鋰、(3-(七亞甲基亞胺基)丙基)鋰、(3-(八亞甲基亞胺基)丙基)鋰、(3-(1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛基)丙基)鋰、(3-(1,2,3,6-四氫吡啶基)丙基)鋰、(2-(六亞甲基亞胺基)乙基)鋰、(4-(六亞甲基亞胺基)丁基)鋰、(5-(六亞甲基亞胺基)戊基)鋰、(6-(六亞甲基亞胺基)己基)鋰、(10-(六亞甲基亞胺基)癸基)鋰、(4-(哌啶基)-2-丁烯基)鋰、(4-(六亞甲基亞胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(七亞甲基亞胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(八亞甲基亞胺基)-2-丁烯基)鋰、(4-(1,3,3-三甲基-6-氮雜環雙[3.2.1]辛基)-2-丁烯基)鋰、(4-(1,2,3,6-四氫吡啶基)-2-丁烯基)鋰、(4-(六亞甲基亞胺基)-2-甲基-2-丁烯基)鋰、(4-(六亞甲基亞胺基)-3-甲基-2-丁烯基)鋰，但並不限定於以上，若滿足上述條件，則包含其等之類似物。

就與碳黑、二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點而言，作為式(8)所表示之化合物，較佳為(3-(哌啶基)丙基)鋰、(3-(六亞甲基亞胺基)丙基)鋰、(3-(1,2,3,6-四氫吡啶基)丙基)鋰、(4-(哌啶基)-2-丁烯基)鋰、(4-(六亞甲基亞胺基)-2-丁烯基)鋰，更佳為(3-(哌啶基)丙基)鋰、

(4-(哌啶基)-2-丁烯基)鋰、(3-(六亞甲基亞胺基)丙基)鋰、(4-(六亞甲基亞胺基)-2-丁烯基)鋰。

式(7)或式(8)所表示之於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物可預先於上述聚合步驟之前製備，製備方法可應用先前公知之方法。

作為式(8)所表示之有機鋰化合物，於 R^3 為碳數1~20之伸烷基之情形時，例如可藉由如下方式獲得：使式(1)所表示之胺與有機鋰化合物於烴溶劑中反應，製備醯胺鋰化合物，使其與下述式(9)所表示之二鹵化烷反應，進而與有機鋰化合物反應。

[化11]



上述式(9)中， X^1 、 X^2 為I、Br、Cl之任一種鹵素原子，相互不同。

藉由使 X^1 、 X^2 為相互不同之鹵素原子，可使反應性具有差異，利用該反應性之差異，首先反應性較高之鹵素與醯胺鋰化合物反應，其次，剩下之鹵素與有機鋰化合物反應，藉此獲得如上述式(8)之化合物。式(9)中， R^{3a} 為碳數1~20之伸烷基，較佳為碳數2~16之伸烷基，更佳為碳數3~10之伸烷基。

作為上述式(9)所表示之化合物，例如可列舉：1-溴-3-氯丙烷、1-溴-4-氯丁烷、1-溴-5-氯戊烷、1-溴-6-氯己烷、1-溴-10-氯癸烷、1-溴-3-碘丙烷、1-溴-4-碘丁烷、1-溴-5-碘戊烷、1-溴-6-碘己烷、1-溴-10-碘癸烷、1-氯-3-碘丙烷、1-氯-4-碘丁烷、1-氯-5-碘戊烷、1-氯-6-碘己烷、1-氯-10-碘癸烷，但並不限定於以上。

式(9)所表示之化合物中，就反應性或安全性之觀點而言，較佳為1-溴-3-氯丙烷、1-溴-4-氯丁烷、1-溴-5-氯戊烷、1-溴-6-氯己烷、1-溴-10-

氯癸烷，更佳為1-溴-3-氯丙烷、1-溴-4-氯丁烷、1-溴-6-氯己烷。

使用上述式(1)、有機鋰化合物、烴溶劑而製備醯胺鋰化合物時之反應溫度較佳為0~80°C，就生產性之觀點而言，較佳為10~70°C。

使醯胺鋰化合物與上述式(9)所表示之化合物反應時之反應溫度較佳為-78~70°C，更佳為-50~50°C。其後使所得化合物與有機鋰化合物反應時之反應溫度較佳為-78~70°C，更佳為-50~50°C。

作為式(8)所表示之於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物，於R³表示式(3)~(5)之任一者之情形時，該式(8)之有機鋰化合物可藉由以下步驟(I)~(IV)而合成。

步驟(I)：使式(1)所表示之化合物與有機鋰化合物於烴溶劑中反應而合成醯胺鋰化合物。

步驟(II)：於烴溶劑中，使所得醯胺鋰化合物與丁二烯或異戊二烯反應。

步驟(III)：添加醇使鋰失活，對所得產物進行減壓蒸餾。

步驟(IV)：使蒸餾而獲得之產物與有機鋰化合物於烴溶劑中反應。

使用上述式(1)所表示之化合物、有機鋰化合物、烴溶劑而製備醯胺鋰化合物之步驟(I)之反應溫度較佳為0~80°C，就生產性之觀點而言較佳為10~70°C。

醇可使用公知之材料，較佳為低分子量者，例如較佳為甲醇、乙醇、異丙醇等，更佳為乙醇。

步驟(IV)之反應溫度較佳為0~80°C，更佳為10~70°C。

上述式(7)或(8)所表示之有機鋰化合物之製備時，可於系統內添加極性化合物。藉此，可獲得促進上述式(7)或(8)所表示之鋰化合物之生成或

於烴溶劑中之可溶化效果。

<極性化合物>

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，於聚合共軛二烯系聚合物之聚合反應步驟中，可添加極性化合物。

藉由極性化合物之添加，可使芳香族乙烯系單體與共軛二烯單體無規共聚，亦可用作用以控制共軛二烯部之微結構之乙烯基化劑。

又，對聚合速度之改善等亦有效果。

作為極性化合物，例如可列舉：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、三甲胺、三乙胺、吡啶、吡啶等三級胺化合物；第三戊醇鉀、第三丁醇鉀、第三丁醇鈉、戊醇鈉等鹼金屬醇鹽化合物；三苯膦等膦化合物等，但並不限定於以上。

該等極性化合物可分別僅單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

於四氫呋喃與其他極性化合物之兩種以上之情形時，可達成更銳利之分子量分佈，故而較佳。

極性化合物之使用量並無特別限定，可根據目的等而選擇。

通常，相對於上述聚合起始劑1莫耳，較佳為0.01~100莫耳。

極性化合物(乙烯基化劑)可作為聚合物之共軛二烯部分之微結構之調節劑，根據所期望之乙烯基鍵結量而適量使用。

大部分極性化合物同時於共軛二烯單體與芳香族乙烯系單體之共聚中具有有效之無規化效果，可用作芳香族乙烯系單體之分佈之調整劑或苯乙烯嵌段量之調整劑。

作為使共軛二烯單體與芳香族乙烯系單體無規化之方法，例如可使用如日本專利特開昭59-140211號公報中所記載之於共聚中途斷斷續續地添加1,3-丁二烯之一部分之方法。

如上所述，於使用使具有改質基之化合物反應之聚合起始劑之情形時，獲得起始末端經改質之共聚物。聚合步驟中獲得之共軛二烯系聚合物較佳為起始末端經改質，於該情形時獲得之改質共軛二烯系聚合物中，於分子末端具有源自式(1)或(2)所表示之化合物之結構之聚合鏈之比率較佳為60質量%~99質量%。於該情形時，關於有機鋰化合物與於分子內具有至少一個氮原子之化合物之比率，較佳為以相對於有機鋰化合物，於分子內具有至少一個氮原子之化合物成為等莫耳之方式添加。

為使共軛二烯系聚合物中之於分子末端具有源自式(1)或(2)所表示之化合物之結構之聚合鏈之比率成為60質量%~99質量%，除上述比率之調節外，較佳為調整聚合起始之溶液溫度或反應波峰溫度。

聚合起始之溶液溫度(以下亦稱為聚合起始溫度)較佳為10°C以上。又，為獲得於分子末端具有源自式(1)或(2)所表示之化合物之結構之聚合鏈之比率為60質量%~99質量%之共軛二烯系聚合物，較佳為44°C以下。

上述聚合起始之溶液溫度更佳為15°C以上，進而較佳為20°C以上。又，上述聚合起始之溶液溫度更佳為41°C以下。

使式(7)或(8)所表示之有機鋰化合物作為聚合起始劑反應時，就單體之轉化率與反應時間之觀點而言，反應波峰溫度較佳為70°C以上。進而與偶合劑反應，為使偶合率成為70%~95%，反應波峰溫度較佳為90°C以下。上述反應波峰溫度較佳為72°C以上，更佳為73°C以上。又，上述反應波峰溫度較佳為85°C以下，更佳為80°C以下。

藉由使聚合起始溫度為 $10\sim 44^{\circ}\text{C}$ ，反應波峰溫度為 $70\sim 85^{\circ}\text{C}$ 之範圍，可獲得於分子末端具有源自式(1)或(2)所表示之化合物之結構之聚合鏈之比率為 $60\sim 99$ 質量%之共軛二烯系聚合物。

藉由使聚合起始溫度為 $20\sim 41^{\circ}\text{C}$ ，反應波峰溫度為 $73\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍，可獲得於分子末端具有源自式(1)或(2)所表示之化合物之結構之聚合鏈之比率為 $80\%\sim 98$ 質量%之共軛二烯系聚合物。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造步驟中，將上述式(7)或(8)所表示之於分子內具有至少一個氮原子之有機鋰化合物作為聚合起始劑，藉由陰離子聚合反應而生長，獲得共軛二烯系聚合物(步驟1)，添加至少兩種改質劑而獲得含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液(步驟2)，藉由自該聚合物溶液進行脫溶劑而獲得目標之改質共軛二烯系聚合物(步驟3)。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物可獲得高改質率之共軛二烯系聚合物，故而較佳為具有藉由利用活性陰離子聚合之生長反應而獲得之活性末端之聚合物。

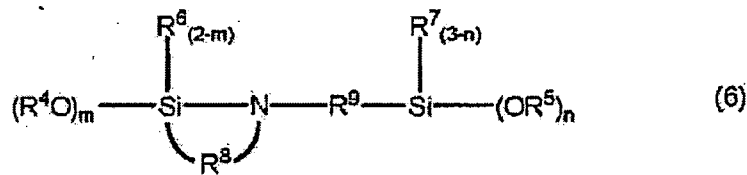
如上所述，於(步驟1)中獲得於藉由GPC測定而獲得之分子量分佈曲線中波峰分子量為 5 萬 ~ 20 萬之共軛二烯系聚合物後，於該共軛二烯系聚合物中添加至少兩種改質劑，獲得含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液(步驟2)。

< 偶合劑(改質劑) >

就偶合劑之官能基與二氧化矽等無機填充劑之反應性之觀點、或製為硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡之觀點而言，較佳為使共軛二烯系聚合物之活性末端與下述式(6)所表示之化合物反應，獲得改質共

軀二烯系聚合物。

[化12]



上述式(6)中， $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 各自獨立表示碳數1~20之烷基或碳數6~20之芳基， R^8 表示碳數3~10之伸烷基， R^9 表示碳數1~20之伸烷基， m 為1或2之整數， n 為2或3之整數。

於上述式(6)所表示之化合物(以下亦稱為式(6)所表示之偶合劑)中，較佳為 m 為2， n 為3。

藉此，偶合劑之官能基與二氧化矽等無機填充劑之反應性增加，製為硫化物時之省油耗性能或抗濕滑性能之平衡提高，又，亦可謀求加工性之提高。

作為上述式(6)所表示之偶合劑，例如可列舉：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-矽雜環戊烷等，但並不限定於以上。

如上所述，就偶合劑之官能基與二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點、或加工性之觀點而言，較佳為式(6)中之 m 為2， n 為3，具體而言，較佳為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。

就偶合劑之官能基與二氧化矽等無機填充劑之反應性及相互作用性之觀點、或加工性之觀點而言，使用式(6)所表示之偶合劑之改質共軛二烯系聚合物之偶合率較佳為70~95質量%。

上述偶合率之下限值較佳為75質量%以上，更佳為80質量%以上。

又，上述偶合率之上限值較佳為93質量%以下，更佳為90質量%以下。

偶合率可藉由於聚合步驟中調整添加式(6)所表示之偶合劑之前之反應波峰溫度而控制為上述範圍。

關於使上述偶合劑與(步驟1)中獲得之共軛二烯系聚合物之活性末端反應時之反應溫度、反應時間等，並無特別限定，較佳為於0~120℃下反應30秒以上。

於式(6)所表示之偶合劑與共軛二烯系聚合物之改質反應中，就獲得充分之偶合率之觀點而言，式(6)所表示之化合物中之矽烷基所鍵結之烷氧基之總莫耳數較佳為構成上述聚合起始劑之鋰之莫耳數之0.6倍以上，除了為改良加工性而較佳為使聚合物末端彼此偶合而獲得支鏈狀聚合物成分外，就改質劑成本之觀點而言，較佳為3倍以下。

上述總莫耳數更佳為構成上述聚合起始劑之鋰之莫耳數之0.8~2.5倍之範圍，進而較佳為0.8~2倍之範圍。

於偶合步驟中，只要可藉由利用聚合步驟而獲得之共軛二烯系共聚物之活性末端與式(6)所表示之偶合劑之反應而獲得改質共軛二烯系聚合物即可，其作用係推測如下。

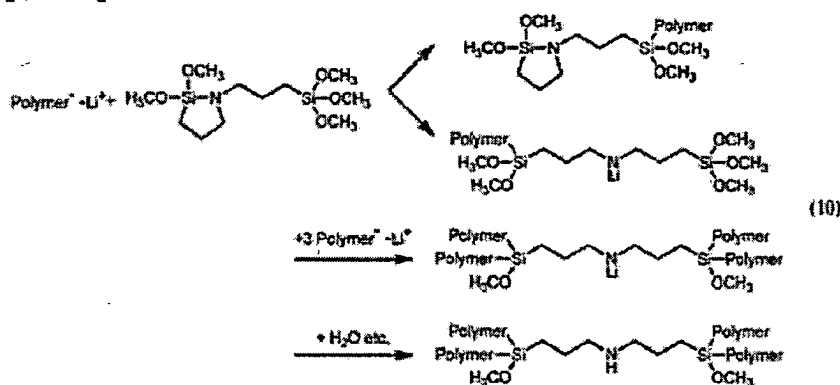
例如，於使用2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷等具有環狀結構之氮雜矽烷化合物作為偶合劑之情形時，共軛二烯系聚合物之活性末端與偶合劑之烷氧基矽烷基或Si-N鍵部分進行反應，藉此形成共軛二烯系聚合物末端與Si之鍵結(參考下述式(10))。

例如，於相對於偶合劑1莫耳，4莫耳之共軛二烯系聚合物活性末端反應之情形時，可獲得如下述式(10)所示之4個分子鏈偶合之形態之改質共軛二烯系聚合物。

進而藉由與醇或水等之反應，形成二級胺基。認為藉由使用具有該二級胺基與烷氧基矽烷基之改質共軛二烯系聚合物，製為硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性優異，且可賦予實用上充分之耐磨耗性，並且亦可表現優異之加工性。

再者，偶合步驟之作用機制並不限定於上述例。

[化13]



上述偶合步驟中獲得之改質共軛二烯系聚合物於起始末端具有含氮原子之官能基，於使用該改質共軛二烯系聚合物製為硫化物時，省油耗性

能與抗濕滑性之平衡優異，且耐磨耗性、加工性優異。

又，藉由上述偶合步驟而獲得之改質共軛二烯系聚合物具有一個二級胺基及至少一個烷氧基矽烷基時，藉由使用該改質共軛二烯系聚合物，製為硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性優異，且可賦予實用上充分之耐磨耗性，並且亦可表現優異之加工性。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，不限定於上述偶合劑，可使用具有上述以外之結構之化合物作為偶合劑(改質劑)。

作為偶合劑，就製為硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡之觀點而言，較佳為具有胺基之偶合劑。

作為上述偶合劑，例如可列舉：3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷、1-[3-(二乙氧基乙基矽烷基)丙基]-4-甲基哌啶、1-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-3-甲基咪唑啉、1-[3-(二乙氧基矽烷基)丙基]-3-乙基咪唑啉、1-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]-3-甲基六氫嘧啶、1-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙基]-3-甲基六氫嘧啶、3-[3-(三丁氧基矽烷基)丙基]-1-甲基-1,2,3,4-四氫嘧啶、3-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙基]-1-乙基-1,2,3,4-四氫嘧啶、1-(2-乙氧基乙基)-3-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]咪唑啉、(2-{3-[3-(三甲基矽烷基)丙基]四氫嘧啶-基}乙基)二甲胺、1-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]-4-(三甲基矽烷基)哌啶、1-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙基]-4-(三甲基矽烷基)哌啶、1-[3-(三丁氧基矽烷基)丙基]-4-(三甲基矽烷基)哌啶、1-[3-(二乙氧基乙基矽烷基)丙基]-3-(三乙基矽烷基)咪唑啉、2-(三甲氧基矽烷基)-1,3-二甲基咪唑啉、1-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]-3-(三甲基矽烷基)咪唑啉、1-[3-(二甲氧基甲基矽烷基)丙基]-3-(三甲基矽烷基)六氫嘧啶、1-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]-3-(三甲基矽烷基)六氫嘧啶、1-[4-(三乙氧基矽烷

基)丙基]-4-(三甲基矽烷基)哌啶等，但並不限定於以上。

又，例如可列舉：2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-1,3-二甲基咪唑啉、2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-1,3-(雙三甲基矽烷基)咪唑啉、2-(二乙氧基二乙基矽烷基)-1,3-二乙基咪唑啉、2-(三乙氧基矽烷基)-1,4-二乙基哌啶、2-(二甲氧基甲基矽烷基)-1,4-二甲基哌啶、5-(三乙氧基矽烷基)-1,3-二丙基六氫嘧啶、5-(二乙氧基乙基矽烷基)-1,3-二乙基六氫嘧啶、{2-[3-(2-二甲胺基乙基)-2-(乙基二甲氧基矽烷基)-咪唑啉-1-基]-乙基}-二甲胺、5-(三甲氧基矽烷基)-1,3-雙-(2-甲氧基乙基)-六氫嘧啶、5-(乙基二甲氧基矽烷基)-1,3-雙-(2-三甲基矽烷基乙基)-六氫嘧啶基-1,3-二甲基咪唑啉、2-(3-二乙氧基乙基矽烷基-丙基)-1,3-二乙基咪唑啉、2-(3-三乙氧基矽烷基-丙基)-1,4-二乙基哌啶、2-(3-二甲氧基甲基矽烷基-丙基)-1,4-二甲基哌啶、5-(3-三乙氧基矽烷基-丙基)-1,3-二丙基六氫嘧啶、5-(3-二乙氧基乙基矽烷基-丙基)-1,3-二乙基六氫嘧啶、{2-[3-(2-二甲胺基乙基)-2-(3-乙基二甲氧基矽烷基-丙基)-咪唑啉-1-基]-乙基}-二甲胺、5-(3-三甲氧基矽烷基-丙基)-1,3-雙-(2-甲氧基乙基)-六氫嘧啶、5-(3-乙基二甲氧基矽烷基-丙基)-1,3-雙-(2-三甲基矽烷基乙基)-六氫嘧啶、2-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]-1,3-雙(三甲基矽烷基)咪唑啉、2-(二乙氧基乙基矽烷基)-1,3-雙(三乙基矽烷基)咪唑啉、2-(三乙氧基矽烷基)-1,4-雙(三甲基矽烷基)哌啶、2-(二甲氧基甲基矽烷基)-1,4-雙(三甲基矽烷基)哌啶、5-(三乙氧基矽烷基)-1,3-雙(三丙基矽烷基)六氫嘧啶等，但並不限定於以上。

又，例如可列舉：[3-(1-六亞甲基亞胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(1-六亞甲基亞胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[2-(1-六亞甲基亞胺基)乙基]三乙氧基矽烷、[2-(1-六亞甲基亞胺基)乙基]三甲氧基矽烷、[3-(1-吡咯啉

基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(1-吡咯啉基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(1-七亞甲基亞胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(1-十二亞甲基亞胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(1-六亞甲基亞胺基)丙基]二乙氧基甲基矽烷、[3-(1-六亞甲基亞胺基)丙基]二乙氧基乙基矽烷、N-[3-(三乙氧基矽烷基)-丙基]-N,N'-二乙基-N'-三甲基矽烷基-乙烷-1,2-二胺、N-[2-(三甲氧基矽烷基)-乙基]-N,N',N'-三甲基乙烷-1,2-二胺、N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷等，但並不限定於以上。

進而，例如可列舉：四縮水甘油基間苯二甲胺、四縮水甘油基胺基二苯基甲烷、四縮水甘油基對苯二胺、二縮水甘油基胺基甲基環己烷、四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷等，但並不限定於以上。進而，例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二苯基乙烷二異氰酸酯、1,3,5-苯三異氰酸酯等異氰酸酯化合物等，但並不限定於以上。

<其他偶合劑>

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，除上述偶合劑以外，亦可為具有其他改質基之偶合劑。

上述所謂其他改質基，例如為：環氧基、羰基、羧酸酯基、羧醯胺基、酸酐基、磷酸酯基、亞磷酸酯基、環硫基、硫羰基、硫羧酸酯基、二硫羧酸酯基、硫羧醯胺基、亞胺基、伸乙基亞胺基、鹵基、烷氧基矽烷基、異氰酸酯基、硫異氰酸酯基、共軛二烯基、芳基乙烯基等，但並不限定於以上，可列舉具有選自上述中之一種以上之官能基之偶合劑。

作為其他偶合劑，例如可列舉：四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽、單甲基三氯矽、單乙基三氯矽、單丁基三氯矽、單己基三氯矽、單甲基三

溴矽、雙(三氯矽烷基)乙烷等鹵化矽烷化合物、單氯三甲氧基矽烷、單溴三甲氧基矽烷、二氯二甲氧基矽烷、二溴二甲氧基矽烷、三氯甲氧基矽烷、三溴甲氧基矽烷等烷氧基鹵化矽烷化合物等，但並不限定於以上。

進而，例如可列舉：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、烷基三苯氧基矽烷等烷氧基矽烷化合物；三-三甲氧基矽烷基丙胺、三乙氧基矽烷基丙胺、N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙胺、N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三丁氧基矽烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亞丙基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙胺、N-亞乙基-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙胺、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑等具有亞胺基與烷氧基矽烷基之化合物等，但並不限定於以上。

進而，上述改質步驟中獲得之改質共軛二烯系聚合物具有1~6個支鏈之結構時，該改質共軛二烯系聚合物及該改質共軛二烯系聚合物組合物之加工性優異。就該觀點而言，改質步驟中獲得之改質共軛二烯系聚合物更佳為具有1~6個支鏈之結構。

藉由本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法而獲得之改質共軛二烯系聚合物之偶合率(改質率)係藉由使用有二氧化矽粒子填充管柱之凝膠滲透層析法(GPC)測定之管柱上之吸附量而求得。即具有官能基成分之聚合物之比率。

測定偶合率(改質率)之時機於偶合(改質)步驟後使活性末端失活後。

作為具有官能基成分之聚合物之定量方法，可應用藉由可分離含官能基之改質成分與非改質成分之層析法而測定之方法。作為使用該層析法之方法，可列舉：使用以吸附官能基成分之二氧化矽等極性物質為填充劑之GPC管柱，將非吸附成分之內標用於比較而進行定量的方法。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，於共軛二烯單體與下述式(1)或(2)所表示之化合物之存在下添加作為聚合起始劑之有機鋰化合物，聚合上述共軛二烯單體之聚合步驟之後，進而進行與上述偶合劑反應之步驟(以下亦稱為改質步驟)之後，可視需要於改質共軛二烯系聚合物之溶液中添加失活劑、中和劑等。

作為失活劑，例如可列舉：水、甲醇、乙醇、異丙醇等醇等，但並不限定於以上。

作為中和劑，例如可列舉：硬脂酸、油酸、特十碳酸等羧酸；無機酸之水溶液、二氧化碳等，但並不限定於以上。

上述改質步驟(步驟2)之後，自聚合物溶液進行脫溶劑，獲得改質共軛二烯系聚合物。

作為自聚合物溶液獲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。

例如可列舉：藉由蒸汽汽提等分離溶劑後，將共軛二烯系聚合物過濾分離，進而對其進行脫水及乾燥而獲得共軛二烯系聚合物之方法；藉由閃蒸罐進行濃縮，進而以排氣擠出機等進行去揮發之方法；藉由轉筒乾燥機等直接去揮發之方法等。

作為以本實施形態之改質共軛二烯系聚合物具有至少兩個波峰之方式進行製造之方法，可列舉：(1)於改質前之共軛二烯系聚合物中添加兩種以上官能基數不同之改質劑之方法，或如下述第二製造方法所述，(2)摻和至少兩種改質後之共軛二烯系聚合物之方法，或(3)於改質前之共軛二烯系聚合物中以相對於活性末端數不足之方式添加改質劑後，追加共軛二烯化合物或芳香族乙烯系化合物使之反應，視需要進而添加改質劑之方

法，但並不限定於以上。

進而，各波峰之波峰分子量可藉由起始劑之添加量或改質劑之官能基數等而控制。

各波峰之面積比例如可藉由改質劑之種類或添加量、摻合比率等而控制，但並不限定於以上。

氮含量可藉由起始劑之種類或添加量、改質劑之種類或添加量等而控制。

(第二製造方法)

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物亦可藉由下述第二製造方法而製造。

第二製造方法包含下述(步驟A)~(步驟D)。

(步驟A)獲得含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為50萬~250萬之波峰之高分子量共軛二烯系聚合物的聚合物溶液；

(步驟B)獲得含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為5萬~20萬之波峰且經具有至少一個氮原子之改質劑改質之低分子量改質共軛二烯系聚合物的聚合物溶液；

(步驟C)將上述(步驟A)與上述(步驟B)中獲得之聚合物以上述高分子量共軛二烯系聚合物與上述低分子量改質共軛二烯系聚合物之質量比成為

(高分子量共軛二烯系聚合物)：(低分子量改質共軛二烯系聚合物)=
15：85~85：15之比率混合；

(步驟D)於上述(步驟C)中獲得之聚合物混合物為聚合物溶液之情形時，自該聚合物溶液進行脫溶劑。

又，可優先實施(步驟A)與(步驟B)之任一者，亦可同時實施。

(步驟C)可於(步驟A)與(步驟B)之後實施或同時實施，(步驟D)於(步驟C)之後實施。

<(步驟A)>

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，所謂上述(步驟A)之含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為50萬~250萬之波峰之高分子量共軛二烯系聚合物之聚合物溶液，係指聚合上述高分子量共軛二烯系聚合物而成之聚合物溶液，或於脫溶劑之固體之高分子量共軛二烯系聚合物中添加溶劑使之溶解而成之聚合物溶液。

溶劑若可溶解高分子量共軛二烯系聚合物則並無特別限定，例如較佳為己烷或環己烷。

(步驟A)中獲得之聚合物溶液中之高分子量共軛二烯系聚合物之濃度較佳為3質量%~40質量%，更佳為5質量%~30質量%。

<高分子量共軛二烯系聚合物>

上述(步驟A)中獲得之聚合物溶液中之高分子量共軛二烯系聚合物係共軛二烯化合物之均聚物，或共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物之共聚物。

高分子量共軛二烯系聚合物中之共軛二烯化合物之比率較佳為30質量%以上，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之觀點而言，乙烯系芳香族化合物較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上。高分子量共軛二烯系聚合物中之共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25~70%，更佳為25~68%，進而較佳為25~65%。

高分子量共軛二烯系聚合物之GPC之聚苯乙烯換算之重量平均分子量較佳為45萬~150萬，更佳為45萬~120萬。就耐磨耗性之觀點而言，GPC之聚苯乙烯換算之波峰分子量較佳為50萬~250萬，波峰分子量更佳為50萬~200萬。

為使加工性與耐磨耗性平衡，於將自GPC之分子量分佈曲線獲得之高分子量共軛二烯系聚合物之面積設為100%之情形時，波峰分子量為50萬~250萬之波峰之面積較佳為20%~90%，更佳為25%~88%。

又，(步驟A)中獲得之高分子量共軛二烯系聚合物可經改質亦可未經改質。而就低遲滯損失性之觀點而言，較佳為改質，更佳為具有氮原子之共軛二烯系聚合物之比率為60質量%~99質量%。作為氮含量，較佳為20 ppm~200 ppm。

<(步驟B)>

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，所謂上述(步驟B)之含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為5萬~20萬之波峰且經具有至少一個氮原子之改質劑改質之低分子量改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液，係指聚合上述低分子量改質共軛二烯系聚合物而成之聚合物溶液，或於脫溶劑之固體之低分子量改質共軛二烯系聚合物中添加溶劑使之溶解而成之聚合物溶液。

再者，上述改質劑為具有至少一個含氮官能基之改質劑。

溶劑若可溶解低分子量改質共軛二烯系聚合物則並無特別限定，例如較佳為己烷或環己烷。

(步驟B)中獲得之聚合物溶液中之低分子量改質共軛二烯系聚合物之濃度較佳為3質量%~40質量%，更佳為5質量%~30質量%。

< 低分子量改質共軛二烯系聚合物 >

上述(步驟B)中獲得之聚合物溶液中之低分子量改質共軛二烯系聚合物較佳為共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物之共聚物，且低分子量改質共軛二烯系聚合物中之共軛二烯化合物之比率為30質量%以上，就使低遲滯損失性與抗濕滑性平衡之方面而言，乙烯系芳香族化合物較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上。低分子量共軛二烯系聚合物中之共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量較佳為25~70%，更佳為25~68%，進而較佳為25~65%。

低分子量共軛二烯系聚合物之GPC之聚苯乙烯換算之重量平均分子量較佳為12萬~35萬，更佳為15萬~35萬。

就加工性之觀點而言，低分子量改質共軛二烯系聚合物具有GPC之聚苯乙烯換算之波峰分子量為5萬~20萬之波峰，較佳為具有波峰分子量為6萬~15萬之波峰。於波峰分子量為5萬以上之情形時，就低遲滯損失性與耐磨耗性之平衡良好之方面而言較佳。

就改善加工性與耐磨耗性之平衡之觀點而言，於將自GPC之分子量分佈曲線獲得之低分子量改質共軛二烯系聚合物之面積設為100%之情形時，波峰分子量為5萬~20萬之波峰之面積較佳為5%~60%，更佳為5%~40%。

又，就耐磨耗性或低遲滯損失性之觀點而言，低分子量改質共軛二烯系聚合物之經改質之聚合物鏈之比率較佳為60%~99%，更佳為65%~99%，進而較佳為70%~99%。作為氮含量，較佳為120 ppm~800 ppm。

< (步驟C) >

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中之上述(步驟C)中混合上述(步驟A)及(步驟B)中獲得之聚合物。

此時，於聚合物溶液彼此混合之情形時，較佳為以均勻之方式混合聚合物溶液。

就低遲滯損失性或抗濕滑性、耐磨耗性與加工性之平衡之觀點而言，作為摻合比率，低分子量改質共軛二烯系聚合物與高分子量共軛二烯系聚合物以質量比計為(高分子量共軛二烯系聚合物)：(低分子量改質共軛二烯系聚合物)=15：85～85：15之範圍，更佳為20：80～80：20，進而較佳為30：70～70：30。

<(步驟D)>

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中之上述(步驟D)中，於上述(步驟C)中獲得之聚合物混合物為聚合物溶液之情形時，自該聚合物溶液進行脫溶劑。

於該脫溶劑步驟中，可使用公知之脫溶劑之方法。

例如可列舉：藉由蒸汽汽提等分離溶劑後，將共軛二烯系聚合物過濾分離，進而對其進行脫水及乾燥而獲得共軛二烯系聚合物之方法；藉由閃蒸罐進行濃縮，進而以排氣擠出機等進行去揮發之方法；藉由轉筒乾燥機等直接去揮發之方法等。

再者，於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，關於高分子量共軛二烯系聚合物與低分子量改質共軛二烯系聚合物之混合方法，並不限定於上述方法，例如，將(步驟A)中獲得之聚合物溶液與(步驟B)中獲得之聚合物溶液預先藉由蒸汽汽提等分離溶劑後，分別將聚合物過濾分離，進而對其進行脫水及乾燥後，使聚合物之固體彼此混合，又，亦

可於一者為聚合物溶液，另一者為聚合物之固體之狀態下混合。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中可添加橡膠用穩定劑、增量油等添加物。

對本實施形態之改質共軛二烯系聚合物而言，就防止聚合後生成凝膠之觀點或提高加工時之穩定性之觀點而言，較佳為添加橡膠用穩定劑。

作為橡膠用穩定劑，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[(辛硫基)甲基]苯酚等抗氧化劑，但並不限定於以上。

又，為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，視需要可於共軛二烯系共聚物中添加增量油。

作為於共軛二烯系聚合物中添加增量油之方法，並無特別限定，較佳為於聚合物溶液中添加增量油並混合，製為沖油共聚物溶液後進行脫溶劑方之法。

作為增量油，例如可列舉：芳香油、環烷油、石蠟油等，但並不限定於以上。其等之中，就環境安全上之觀點或防止滲油及濕地抓地力特性之觀點而言，較佳為藉由IP346法獲得之多環芳香族(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 Gumml Kunststoffe 52(12) 799(1999)所示之TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(Mild Extraction Solvate)等外，亦可列舉RAE(Residual Aromatic Extracts)等。

增量油之添加量並無特別限定，通常相對於共軛二烯系聚合物100質量份，為10~60質量份，較佳為20~37.5質量份。

[改質共軛二烯系聚合物組合物]

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物可於包含上述本實施形態之改質共軛二烯系聚合物與特定之橡膠成分之橡膠組合物中含有補強填充劑、硫化劑及硫化促進劑。

作為補強填充劑，例如可列舉二氧化矽系無機填充劑等。

作為本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物，例如可較佳列舉含有以下者：包含較佳為20質量份以上之本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份、補強填充劑1質量份～150質量份、及硫化劑及硫化促進劑合計0.1質量份～20質量份。

(橡膠成分)

作為上述橡膠成分，可使用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。

作為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，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系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系芳香族化合物之嵌段共聚物或其氫化物、非二烯系聚合物、天然橡膠等，但並不限定於以上。

具體而言，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等。

作為上述非二烯系聚合物，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-共軛二烯共聚橡膠、胺基甲酸酯橡膠、聚硫橡膠等，但並不限定於以上。

上述各種橡膠狀聚合物可為賦予羥基或胺基等具有極性之官能基之改質橡膠。

又，就性能與加工特性之平衡之觀點而言，上述各種橡膠狀聚合物之重量平均分子量較佳為2,000~2,000,000，更佳為5,000~1,500,000。

又，亦可使用低分子量之所謂液狀橡膠。

上述橡膠狀聚合物可僅單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

於構成本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物之橡膠組合物中含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物與上述橡膠狀聚合物之情形時，其等之調配比率(質量比)作為改質共軛二烯系聚合物/橡膠狀聚合物較佳為20/80~100/0，更佳為30/70~90/10，進而較佳為50/50~80/20。

若改質共軛二烯系聚合物/橡膠狀聚合物之調配比率為上述範圍，則可獲得低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡優異，耐磨耗性亦更令人滿意之硫化物。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物尤其適合作為例如各種鞋類用之組合物。

又，於獲得回彈性與抗濕滑性之平衡更優異之組合物之情形時，乙炔系芳香族化合物之嵌段率較佳為15質量%以下，更佳為3質量%以下。

該改質共軛二烯系聚合物組合物尤佳適合作為例如輪胎用組合物。
(補強填充劑)

藉由於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中分散作為補強填充劑之二氧化矽系無機填充劑，於製為硫化物時，低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡優異，且具有實用上充分之耐磨耗性，可賦予優異之加工性。

作為二氧化矽系無機填充劑，並無特別限定，可使用公知者，較佳為含有 SiO_2 或 Si_3Al 作為結構單元之固體粒子，更佳為以 SiO_2 或 Si_3Al 為結構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70質量%以上，更佳為80質量%以上之成分。

作為二氧化矽系無機填充劑，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等，但並不限定於以上。又，亦可使用表面疏水化之二氧化矽系無機填充劑、或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。其等之中，就強度或耐磨耗性等之觀點而言，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，可列舉：乾式二氧化矽、濕式二氧化矽、合成矽酸鹽二氧化矽等。其等之中，就破壞特性之改良效果及抗濕滑性之平衡優異之觀點而言，較佳為濕式二氧化矽，於共軛二烯系聚合物組合物中，就獲得實用上良好之耐磨耗性或破壞特性之觀點而言，二氧化矽系無機填充劑之藉由BET(Brunauer-Emmett-Tellern，布厄特)吸附法而求得之氮吸附比表面積較佳為 $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $170\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ 。

又，視需要，可組合使用比表面積較小(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較大(例如 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上)之二氧化矽系無機填充劑。藉此，可高度平衡良好之耐磨耗性或破壞特性與低遲滯

損失性。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物中，使用二氧化矽系無機填充劑作為補強填充劑之情形時，二氧化矽系無機填充劑之含量相對於含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠組合物100質量份，較佳為1~150質量份，更佳為5~150質量份，進而較佳為20~100質量份。

就表現該二氧化矽系無機填充劑之添加效果之觀點而言，二氧化矽系無機填充劑之含量較佳為0.5質量份以上，另一方面，就使二氧化矽系無機填充劑充分分散、使組合物之加工性或耐磨耗性於實用上充分之觀點而言，較佳為300質量份以下。

(碳黑)

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物中可含有碳黑。

作為碳黑，並無特別限定，例如可使用SRF(Semi-Reinforcing Furnace，半補強碳黑)、FEF(Fast Extruding Furnace，快壓出碳黑)、HAF(High Abrasion Furnace，高耐磨碳黑)、ISAF(Intermediate Super Abrasion Furnace，中超耐磨碳黑)、SAF(Super Abrasion Furnace，超耐磨碳黑)等各級別之碳黑。其等之中，較佳為氮吸附比表面積為50 m²/g以上，鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量為80 ml/100 g之碳黑。

碳黑之含量相對於含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠組合物100質量份，較佳為0.5~100質量份，更佳為3~100質量份，進而較佳為5~50質量份。

就表現乾地抓地力性能或導電性等於輪胎等用途中所要求之性能之觀點而言，碳黑之含量較佳為0.5質量份以上，就分散性之觀點而言，較佳為100質量份以下。

(金屬氧化物、金屬氫氧化物)

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物中，除上述二氧化矽系無機填充劑或碳黑外，亦可含有金屬氧化物或金屬氫氧化物。

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 各自表示1~6之整數)為結構單元之主成分之固體粒子，並無特別限定，例如可使用：氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅等。又亦可使用金屬氧化物與金屬氫氧化物以外之無機填充劑之混合物。

作為金屬氫氧化物，並無特別限定，例如可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋇等。

(矽烷偶合劑)

本實施形態之共軛二烯系聚合物組合物中可含有矽烷偶合劑。

矽烷偶合劑具有使橡膠成分與二氧化矽系無機填充劑之相互作用變得緊密之功能，並具有分別針對橡膠組合物及二氧化矽系無機填充劑之親和性或鍵結性之基，通常使用於一分子中具有硫鍵部分與烷氧基矽烷基、矽烷醇基部分之化合物。

作為矽烷偶合劑，例如可列舉：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、雙-[2-(三乙氧基矽烷基)-乙基]-四硫化物等，但並不限定於以上。

矽烷偶合劑之含量相對於上述二氧化矽系無機填充劑100質量份，較佳為0.1~30質量份，更佳為0.5~20質量份，進而較佳為1~15質量份。若矽烷偶合劑之調配量為上述範圍，則藉由矽烷偶合劑產生之上述添加效果變得更顯著。

(橡膠用軟化劑)

為謀求加工性之改良，本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物中可含有橡膠用軟化劑。

作為橡膠用軟化劑，較佳為礦物油、或者液狀或低分子量之合成軟化劑。

礦物油系橡膠用軟化劑含有用以謀求橡膠之軟化、增容、加工性之提高之稱為加工處理油或增量油之油，其等之中為芳香族環、環烷環及鏈烷鏈之混合物，鏈烷鏈之碳數占總碳中之50%以上者稱為鏈烷系，環烷環碳數為30~45%者稱為環烷系，芳香族碳數超過30%者稱為芳香系。

作為共軛二烯系聚合物組合物中所使用之橡膠用軟化劑，就環境安全上之觀點或防止滲油及抗濕滑特性之觀點而言，較佳為藉由IP346法而獲得之多環芳香族(PCA)成分為3質量%以下之芳香族油代替品。

橡膠用軟化劑之含量相對於含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠組合物100質量份，較佳為0~100質量份，更佳為10~90質量份，進而較佳為30~90質量份。

若橡膠用軟化劑之含量相對於橡膠組合物100質量份超過100質量份，則存在易於產生滲出，於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物之表面產生黏膩之虞。

(其他添加劑)

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物中，可使用除上述以外之其他軟化劑或填充劑，進而耐熱穩定劑、抗靜電劑、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，具體可列舉：碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋁、硫酸鋇

等。

作為上述耐熱穩定劑、抗靜電劑、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。

(改質共軛二烯系聚合物組合物之製造方法)

關於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物之製造方法，並無特別限定。

例如可列舉如下方法：例如使用開放式滾筒、班布里混合機、捏合機、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、多螺桿擠出機等通常之混和機，將上述橡膠組合物與補強填充劑、硫化劑及硫化促進劑、其他視需要所添加之上述各種材料進行溶融混練之方法，將各成分溶解混合後，加熱去除溶劑之方法等。

其等之中，就生產性、優良之混練性之觀點而言，較佳為利用滾筒、班布里混合機、捏合機、擠出機之溶融混練法。

又，可應用將共軛二烯系聚合物與各種材料一次性混練之方法、分為複數次混合之方法之任一種。

共軛二烯系聚合物組合物可較佳用作硫化物。

硫化物可藉由如下方式獲得：將改質共軛二烯系聚合物與補強填充劑或視需要所添加之碳黑等無機填充劑、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、硫化促進劑、硫化助劑等混合，加熱而硫化。

作為硫化劑，例如可使用：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、硫化物。硫化物包括一氯化硫、二氯化硫、二硫化物化合物、高分子多硫化物等。硫化劑之

含量通常相對於含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份為0.01~20質量份，較佳為0.1~15質量份。作為硫化方法，可應用公知之方法，硫化溫度通常為120~200℃，較佳為140~180℃。

作為硫化促進劑，可使用先前公知之材料，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等硫化促進劑、硫化助劑。

硫化促進劑之含量通常相對於含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份為0.01~20質量份，更佳為0.1~15質量份。

硫化劑及硫化促進劑之含量相對於含有本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之橡膠組合物100質量份，較佳為0.1質量份~20質量份，更佳為0.1~18質量份，進而較佳為0.1~15質量份。

又，作為硫化助劑，可使用鋅白、硬脂酸等。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物組合物可添加硫化劑、硫化促進劑、各種添加劑等進行交聯，從而作為橡膠組合物而用於所期望之橡膠製品之製造中。

對改質共軛二烯系聚合物組合物進行交聯處理之橡膠組合物可用於輪胎、抗振橡膠、各種工業用品中。

[實施例]

以下，列舉具體之實施例及比較例，詳細說明本實施形態，但本實施形態不受以下實施例之任何限定。

再者，試樣之分析係藉由下述所示之方法進行。

(1) 鍵結苯乙烯量(St量)

將下述實施例及比較例中獲得之改質共軛二烯系聚合物之試樣100

mg以氯仿定容為100 mL，溶解而製為測定樣品。

使用JASCO製：V-550，根據苯乙烯之苯基於UV 254 nm處之吸收而測定鍵結苯乙烯含量(質量%)。

(2)丁二烯部分之微結構(1,2-乙烯基鍵結量)

將下述實施例及比較例中獲得之改質共軛二烯系聚合物之試樣50 mg溶解於50 mL之二硫化碳中，使用溶液池，於600~1000 cm^{-1} 之範圍測定紅外線光譜，根據特定之吸光度，依據漢普頓之方法之計算式，求得丁二烯部分之微結構(1,2-乙烯基鍵結量(%))。

(3)慕尼黏度

藉由下述方式測定下述實施例及比較例中獲得之改質共軛二烯系聚合物之慕尼黏度。

使用慕尼黏度計(上島製作所公司製造，「VR1132」)，依據JISK6300(ISO289-1)，測定慕尼黏度。

測定溫度為100°C。首先，將試樣預熱1分鐘後，以2 rpm使轉子旋轉，測定4分鐘後之轉矩，作為慕尼黏度(ML_{1+4} 黏度)。

(4)GPC分子量分佈

將改質共軛二烯系聚合物作為檢體，測定聚苯乙烯系凝膠管柱(管柱：PLgelMiniMix-C×3根，管柱烘箱溫度35°C：日本分光製造之865-CO，THF流量0.35 mL，試樣濃度0.1質量%，注入量50 μL ，RI檢測器：Waters製造之2414)之GPC(Waters製造之2695)之層析圖。

又，使用利用分子量已知之市售之標準單分散聚苯乙烯而製作之校準曲線，自所得GPC層析圖獲得波峰數、波峰分子量、波峰面積、重量平均分子量、數量平均分子量、分子量分佈值。

再者，將最低分子量之波峰設為波峰(A)，將最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除上述波峰(B)外波峰面積最大之波峰設為波峰(T)。

洗提液使用四氫呋喃(THF)。

使測定用之試樣10 mg溶解於20 mL之THF中，將其注入管柱進行測定。測定係於烘箱溫度40°C下進行。

(5-1)改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率

改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率(%)係應用具有氮原子等之改質共軛二烯系聚合物吸附於將二氧化矽系凝膠作為填充材之GPC管柱之特性，使用含有試樣及分子量5000之標準聚苯乙烯(聚苯乙烯不吸附於管柱)之試樣溶液，使用RI檢測器測定聚苯乙烯系凝膠管柱(管柱：PLgelMiniMix-C×3根，管柱烘箱溫度35°C：日本分光製造之865-CO，THF流量0.35 mL，RI檢測器：Waters製造之2414)之GPC(Waters製造之2695)、及二氧化矽系凝膠管柱(管柱：ZorbaxPSM1000-S 1根與PSM300-S 1根與PSM60-S 1根之總計3根，管柱烘箱溫度35°C：日本分光製造之865-CO，THF流量0.7 mL/分鐘，RI檢測器：Waters製造之2414)之GPC(WATERS製造之2695)之兩個層析圖，根據其等之差量而測定具有氮原子等之共軛二烯系聚合物向二氧化矽管柱之吸附量，求得共軛二烯系聚合物中分子末端具有經具有氮原子等之化合物改質之結構之聚合鏈之比率(以下，亦稱為「經改質之聚合物鏈之比率」)。

試樣相對於20 mL之THF，以10 mg與標準聚苯乙烯5 mg一同溶解，注入100 µL進行測定。

作為具體之程序，根據以聚苯乙烯系凝膠管柱及二氧化矽系凝膠管柱測定之面積(%)，藉由下述式而算出。

[數3]

$$\text{經改質之聚合物鏈之比率} = \frac{(a/b) - (c/d)}{(a/b)} \times 100 (\%)$$

上述式中之a、b、c、d之定義如下所述。

a：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之總聚合物之面積(%)

b：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

c：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之總聚合物之面積(%)

d：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

(5-2)波峰(A)、波峰(B)中之經改質之聚合物鏈之比率

測定方法與上述經改質之聚合物鏈之比率之計算方法相同，波峰(A)中或波峰(B)中之經改質之聚合物鏈之比率係根據下式算出。

[數4]

$$\text{波峰(A)或波峰(B)中之經改質之聚合物鏈之比率} = \frac{(e/f) - (g/h)}{(e/f)} \times 100 (\%)$$

e：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之特定之波峰之面積(%)

f：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

g：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之特定之波峰之面積(%)

h：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

(5-3)自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率

將改質共軛二烯系聚合物作為檢體，測定聚苯乙烯系凝膠管柱(管

柱：PLgelMiniMix-C×3根，管柱烘箱溫度35℃：日本分光製造之865-CO，THF流量0.35 mL，試樣濃度0.1質量%，注入量50 μL，RI檢測器：Waters製造之2414)之GPC(Waters製造之2695)之層析圖。

將分子量100作為起點，求得面積成為5%之點之分子量。將上述分子量設為Mp5。

其次，進行與上述改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率相同之測定。

自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率係根據下式算出。

[數5]

$$\text{自低分子量側至面積成為5\%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率} = \frac{(i/j) - (k/l)}{(i/j)} \times 100 (\%)$$

i：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之特定之波峰之面積中分子量Mp5以下之面積(%)

j：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

k：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之特定之波峰之面積中分子量Mp5以下之面積(%)

l：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

(6)偶合率

作為偶合率，將偶合劑添加後之共軛二烯系聚合物作為檢體，測定聚苯乙烯系凝膠管柱(管柱：PLgelMiniMix-C×3根，管柱烘箱溫度35℃：日本分光製造之865-CO，THF流量0.35 mL，試樣濃度0.1質量%，注入

量50 μL ，RI檢測器：Waters製造之2414)之GPC(Waters製造之2695)之層析圖。

根據未偶合(低分子量側之波峰)之波峰面積與偶合(高分子量側之波峰)之波峰面積之比率算出。

(7)氮含量

氮含量係使用 Mitsubishi Chemical Analytech 公司製造之 TN-2100H，依據 JISK2609：1998 原油及石油製品氮成分試驗方法之 4. 化學發光法中記載之方法而算出。

[實施例1]

將內容積 40 L 且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之 1,3-丁二烯 2,220 g、苯乙烯 780 g、環己烷 21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF) 2 g 及 2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP) 4.73 g、哌啶(Pip) 2.81 g，將反應器內溫保持為 43°C。

進而對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰 2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到 74°C。

達到該反應溫度峰值後 2 分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺(Cup-4) 1.42 g，進而於 2 分鐘後添加 3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷(Cup-2) 1.91 g，實施 10 分鐘偶合反應。

於該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 11 g 及 4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚 4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣 1)。

分析試樣 1 之結果為，鍵結苯乙烯量為 26 質量%，鍵結丁二烯量為 74

質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果並依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。其他分析值示於表1。

[實施例2]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、哌啶(Pip)2.81 g，將反應器內溫保持為43°C。

進而對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.95 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷2.67 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣2)。

分析試樣2之結果為，鍵結苯乙烯量為25質量%，鍵結丁二烯量為75質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表1。

[實施例3]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、哌啶(Pip)2.81 g，將反應器內溫保持為44°C。

進而對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.47 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷3.43 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣3)。

分析試樣3之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表1。

[實施例4]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃

基)丙烷(BOP)4.73 g、六亞甲基亞胺(HMI)3.27 g，將反應器內溫保持為43°C。

使哌啶(Pip)2.8 g、四氫呋喃1.0 g、正丁基鋰2.01 g預先反應而製備哌啶基鋰作為聚合起始劑，將全部量供給至上述反應器中。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到72°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.95 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷2.67 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣4)。

分析試樣4之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表1。

[實施例5]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)6.88 g、六亞甲基亞胺(HMI)4.64 g，將反應器內溫保持為41°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.85 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到77°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺2.00 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷2.70 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣5)。

分析試樣5之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為58%。

其他分析值示於表1。

[實施例6]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)6.88 g、哌啶(Pip)3.98 g，將反應器內溫保持為41°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.85 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基

丙胺1.34 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷3.78 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣6)。

分析試樣6之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表1。

[實施例7]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、哌啶(Pip)2.81 g，將反應器內溫保持為43°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.47 g，進而於2分鐘後添加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0.78 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷1.91 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣7)。

分析試樣7之結果為，鍵結苯乙烯量為25質量%，鍵結丁二烯量為75質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表1。

[實施例8]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、哌啶(Pip)2.81 g，將反應器內溫保持為43°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到75°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.47 g，進而於2分鐘後添加四氯化矽0.96 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣8)。

分析試樣8之結果為，鍵結苯乙烯量為25質量%，鍵結丁二烯量為75質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁

二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表1。

[實施例9]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、哌啶(Pip)2.81 g，將反應器內溫保持為44°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到75°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.95 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷2.67 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣9)。

分析試樣9之結果為，鍵結苯乙烯量為27質量%，鍵結丁二烯量為73質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為54%。

其他分析值示於表1。

[實施例29]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應

器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、六亞甲基亞胺(HMI)2.49 g，將反應器內溫保持為43°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.53 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到74°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.95 g，進而於2分鐘後添加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1.25 g，實施3分鐘偶合反應後，添加1,3-二甲基-2-二甲基咪唑啉酮1.10 g，進而反應10分鐘。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣15)。

分析試樣15之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為73質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙炔基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表1。

[比較例1]

於比較例1中，使用旭化成(股)製造之Y031作為原料橡膠。

[比較例2]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應

器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g，將反應器內溫保持為43°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到75°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.95 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷2.67 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣10)。

分析試樣10之結果為，鍵結苯乙烯量為27質量%，鍵結丁二烯量為73質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為54%。

其他分析值示於表1。

[比較例3]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.73 g、哌啶(Pip)2.81 g，將反應器內溫保持為44°C。

進而對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.01 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加三-三甲氧基矽烷基丙胺0.47 g，進而於2分鐘後添加3-(4-甲基哌啶-1-基)丙基三乙氧基矽烷2.38 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣11)。

分析試樣11之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表1。

[比較例4]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)3.53 g、哌啶(Pip)2.10 g，將反應器內溫保持為46°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.50 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到77°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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1.59 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣12)。

分析試樣12之結果為，鍵結苯乙烯量為27質量%，鍵結丁二烯量為73質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為57%。

其他分析值示於表1。

[比較例11]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.26 g，將反應器內溫保持為48°C。

進而，對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.77 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到75°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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0.64 g，進而於1分鐘後添加1-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]-4-甲基哌啶2.35 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣14)。

分析試樣14之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為

74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表1。

[表1]

		比較 例1	實 施 例1	實 施 例2	實 施 例3	實 施 例4	實 施 例5	實 施 例6	實 施 例7	實 施 例8	實 施 例9	實 施 例29	比 較 例2	比 較 例3	比 較 例4	比 較 例11	
聚合物		Y031	試 樣 1	試 樣 2	試 樣 3	試 樣 4	試 樣 5	試 樣 6	試 樣 7	試 樣 8	試 樣 9	試 樣 15	試 樣 10	試 樣 11	試 樣 12	試 樣 14	
St量	(質量 %)	26	26	25	26	26	26	26	25	25	27	26	27	26	27	26	
1,2-乙烯基鍵結量	(%)	56	56	56	55	56	58	56	56	56	54	55	54	55	57	56	
偶合率	(%)	50	93	93	90	92	93	92	90	90	93	67	92	62	88	86	
波峰數		3	3	3	3	3	3	3	4	3	3	2	3	3	2	3	
分子量分佈		1.6	1.51	1.45	1.43	1.42	1.7	1.77	1.41	1.4	1.74	1.39	1.5	2.27	1.25	1.32	
波峰分子 量	波峰(A)	(萬)	25	14	14	14	14	10	10	14	14	14	24	14	14	19	16
	波峰(T)	(萬)	42	41	41	41	41	26	19	43	43	27	24	27	27	19	31
	波峰(B)	(萬)	84	74	75	74	74	56	56	75	73	76	72	103	73	58	51
波峰面積 比	波峰(A)	(%)	50	7	7	10	8	7	8	10	10	7	33	8	38	12	14
	波峰(T)	(%)	35	40	57	71	56	40	55	48	71	65	33	46	45	12	54
	波峰(B)	(%)	15	53	36	19	36	53	37	18	19	28	67	46	17	88	32
	波峰(B)+ 波峰(T)	(%)	50	93	93	90	92	93	92	66	90	93	100	92	62	100	86
各波峰之St 量	波峰(A)	(質量 %)	26	26	25	26	26	26	26	25	25	27	26	27	26	27	26
	波峰(B)	(質量 %)	26	26	25	26	26	26	26	25	25	27	55	27	26	27	26
各波峰之 乙烯基量	波峰(A)	(%)	56	56	56	55	56	58	56	56	56	54	26	54	55	57	56
	波峰(B)	(%)	56	56	56	55	56	58	56	56	56	54	55	54	55	57	56
慕尼黏度(ML ₁₊₄ 黏度)			55	72	62	53	53	63	48	74	75	63	66	75	42	65	51
自低分子量側至面積成 為5%之部分所含之經 改質之聚合物鏈之比率		(%)	71	84	84	82	94	87	87	82	82	63	94	0	82	83	28
波峰(A)中之經改質之 聚合物鏈之比率		(%)	75	86	85	85	95	88	87	85	85	65	-	0	87	85	29
波峰(B)中之經改質之 聚合物鏈之比率		(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
改質共軛二烯系聚合物 中之經改質之聚合物鏈 之比率		(%)	82	97	97	96	96	96	96	97	95	95	98	94	94	96	90
氮含量		(ppm)	130	198	216	235	231	281	310	189	130	186	227	90	203	116	94

使用[實施例1~9、29]、[比較例2~4、11]中獲得之改質共軛二烯系聚合物與旭化成(股)製造之Y031[比較例1]作為原料橡膠，依據以下所示之組成，獲得含有各個原料橡膠之改質共軛二烯系聚合物組合物。

改質共軛二烯系聚合物(試樣1~12、14、15、Y031)：100.0質量份

二氧化矽(Evonik Degussa公司製造，Ultrasil7000GR)：75.0質量份

碳黑(Tokai Carbon公司製造，SEAST KH(N339))：5.0質量份

矽烷偶合劑(Evonik Degussa公司製造，Si75)：6.0質量份

S-RAE油(Japan Energy公司製造，JOMO process NC140)：30.0質量份

蠟(大內新興化學公司製造，SUNNOC N)：1.5質量份

鋅白：2.5質量份

硬脂酸：2.0質量份

抗老化劑(N-異丙基-N'-苯基對苯二胺)：2.0質量份

硫：1.8質量份

硫化促進劑(N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺)：1.7質量份

硫化促進劑(二苯胍)：2.0質量份

合計：229.5質量份

藉由以下方法混練上述材料而獲得改質共軛二烯系聚合物組合物。

使用具備溫度控制裝置之密閉混練機(內容量0.3 L)，作為第一段混練，於填充率65%、轉子轉數為50/57 rpm之條件下，將原料橡膠(試樣1~12、14、15、Y031)、填充劑(二氧化矽、碳黑)、矽烷偶合劑、加工處理油(S-RAE油、蠟)、鋅白、硬脂酸混練。此時，控制密閉混合機之溫度，於排出溫度(調配物)155~160℃下獲得改質共軛二烯系聚合物組合

物。

其次，作為第二段混練，將上述獲得之調配物冷卻至室溫後，添加抗老化劑，為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而將排出溫度(調配物)調整為155~160℃。

冷卻後，作為第三段混練，藉由設定為70℃之開放式滾筒添加硫、硫化促進劑進行混練。其後進行成型，藉由加壓硫化機於160℃下硫化20分鐘。

硫化後，測定改質共軛二烯系聚合物組合物之物性。

物性測定結果示於表2。

如上述之方式進行硫化後，藉由下述方法測定作為硫化物之改質共軛二烯系聚合物組合物之特性。

(1)組合物慕尼黏度(組合物ML)

使用慕尼黏度計，依據JISK6300-1，進行130℃、1分鐘之預熱後，測定轉子以每分鐘2轉進行4分鐘旋轉後之黏度，將比較例1之結果作為100進行指數化。值越大，表示加工性越優異。

(2)耐磨耗性

使用阿克隆磨耗試驗機(安田精機製作所製造)，依據JISK6264-2，測定負荷44.1 N、旋轉1000轉之磨耗量，將比較例1作為100進行指數化。指數越大，表示耐磨耗性越優異。

(3)黏彈性參數

使用Rheometric Scientific公司製造之黏彈性試驗機(ARES)，以扭轉模式，測定黏彈性參數。

各個測定值係將比較例1作為100進行指數化。

將於0°C下以頻率10 Hz、應變1%測定之 $\tan\delta$ 作為抗濕滑性能之指標。值越大，表示抗濕滑性能越良好。

又，將於50°C下以頻率10 Hz、應變3%測定之 $\tan\delta$ 作為省油耗特性之指標。值越大，表示遲滯損失越低，省油耗性能越良好。

再者，表2中，將抗濕滑性能表示為「Wet」，將省油耗特性表示為「RR」。

[表2]

分析值與調配物物性評價結果			比較例1	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例29	比較例2	比較例3	比較例4	比較例11
組合物物性	組合物ML	90以上	100	98	109	114	106	123	124	116	116	117	114	126	120	82	107
	耐磨耗性	85以上	100	98	95	92	96	90	88	102	94	86	96	78	69	94	90
	Wet	100以上	100	103	107	106	108	113	112	110	105	105	107	97	102	102	101
	RR	110以上	100	126	130	132	132	120	124	123	114	114	126	92	120	109	106

如表2所示，對實施例1~9、29之改質共軛二烯系聚合物而言，加工性與耐磨耗性、抗濕滑性能與低遲滯損失性之平衡優異。進而確認，對實施例1~9、29之改質共軛二烯系聚合物而言，脫水乾燥時之改質共軛二烯系聚合物之粉體生成抑制於實用上充分良好，且製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著於實用上充分少。

其次，對混合高分子量共軛二烯系聚合物與低分子量改質共軛二烯系聚合物獲得聚合物之情形揭示實施例及比較例。

製造出製造例1~15之試樣A~O作為實施例及比較例中使用之聚合物。

(改質劑添加前之具有氮原子之聚合物鏈之比率)

測定方法係與上述改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率之計算方法相同之方法，改質劑添加前之具有氮原子之聚合物鏈之比

率係自下式算出。

[數6]

$$\text{改質劑添加前之具有氮原子之聚合物鏈之比率} = \frac{(i/j) - (k/l)}{(i/j)} \times 100 (\%)$$

i：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之特定之波峰之面積(%)

j：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

k：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之特定之波峰之面積(%)

l：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

(改質劑添加後之具有氮原子之聚合物鏈之比率)

測定方法係與上述改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率之計算方法相同之方法，改質劑添加後之具有氮原子之聚合物鏈之比率係自下式算出。

[數7]

$$\text{改質劑添加後之具有氮原子之聚合物鏈之比率} = \frac{(m/n) - (o/p)}{(m/n)} \times 100 (\%)$$

m：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之特定之波峰之面積(%)

n：以聚苯乙烯系凝膠(PLgel)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

o：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之特定之波峰之面積(%)

p：以二氧化矽系管柱(Zorbax)測定之低分子量內部標準聚苯乙烯(PS)之面積(%)

[製造例1]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應

器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)2.72 g，將反應器內溫保持為43°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.17 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到73°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加四氯化矽(Cup-1)0.67 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有共軛二烯系聚合物(試樣A)之聚合物溶液(A-1)。

分析試樣A之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例2]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯650 g、環己烷21,250 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)1.08 g、哌啶(Pip)0.61 g，將反應器內溫保持為55°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰0.45 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上

升，最終反應器內之溫度達到73°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-1)0.22 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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9.2 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚3.8 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣B)之聚合物溶液(B-1)。

分析試樣B之結果為，鍵結苯乙烯量為25質量%，鍵結丁二烯量為75質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為54%。

其他分析值示於表3。

[製造例3]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)2.04 g、六亞甲基亞胺(HMI)1.51 g，將反應器內溫保持為47°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰0.98 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到73°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-1)0.85 g，實施10分鐘偶

合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣C)之聚合物溶液(C-1)。

分析試樣C之結果為，鍵結苯乙烯量為25質量%，鍵結丁二烯量為75質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表3。

[製造例4]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)2.72 g、哌啶(Pip)1.83 g，將反應器內溫保持為47°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.17 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到73°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)1.2 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣D)之聚合物溶液(D-1)。

分析試樣D之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例5]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)2.72 g、哌啶(Pip)1.83 g，將反應器內溫保持為45°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.68 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到74°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)1.8 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣E)之聚合物溶液(E-1)。

分析試樣E之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表3。

[製造例6]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.87 g、哌啶(Pip)3.84 g，將反應器內溫保持為44°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.85 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到77°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)2.4 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣F)之聚合物溶液(F-1)。

分析試樣F之結果為，鍵結苯乙烯量為27質量%，鍵結丁二烯量為73質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例7]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、

環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)7.0 g、六亞甲基亞胺(HMI)6.64 g，將反應器內溫保持為41℃。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰4.05 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到75℃。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)3.6 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣G)之聚合物溶液(G-1)。

分析試樣G之結果為，鍵結苯乙烯量為27質量%，鍵結丁二烯量為73質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為56%。

其他分析值示於表3。

[製造例8]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)11.1 g，將反應器內溫保持為40℃。

使哌啶(Pip)7.38 g、四氫呋喃1.0 g、正丁基鋰5.55 g預先反應而製

備吡啶基鋰作為聚合起始劑，將全部量供給至上述反應器。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)5.9 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣H)之聚合物溶液(H-1)。

分析試樣H之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例9]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.87 g、六亞甲基亞胺(HMI)3.38 g，將反應器內溫保持為45°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.85 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到77°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)2.4 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣I)之聚合物溶液(I-1)。

分析試樣I之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烷基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例10]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.87 g、哌啶(Pip)3.84 g，將反應器內溫保持為44°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.85 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到77°C。

達到該反應溫度峰值後5分鐘後於反應器中添加甲醇2 g，使反應停止。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改

質共軛二烯系聚合物(試樣J)之聚合物溶液(J-1)。

分析試樣J之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例11]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)4.87 g、哌啶(Pip)2.92 g，將反應器內溫保持為45°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰0.82 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到77°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)2.4 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣K)之聚合物溶液(K-1)。

分析試樣K之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁

二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[製造例12]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,550 g、苯乙烯450 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)5 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)0.69 g，將反應器內溫保持為51°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.62 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到78°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)1.4 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣L)之聚合物溶液(L-1)。

分析試樣L之結果為，鍵結苯乙烯量為14質量%，鍵結丁二烯量為86質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為29%。

其他分析值示於表3。

[製造例13]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應

器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,550 g、苯乙烯450 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)5 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)0.75 g、哌啶(Pip)2.38 g，將反應器內溫保持為53°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰1.05 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)1.3 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣M)之聚合物溶液(M-1)。

分析試樣M之結果為，鍵結苯乙烯量為14質量%，鍵結丁二烯量為86質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙炔基鍵結量(1,2-鍵結量)為30%。

其他分析值示於表3。

[製造例14]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,550 g、苯乙烯450 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)5 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)1.2 g、哌啶(Pip)3.51 g，將反應器內溫保持為48°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰2.6 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到79°C。

達到該反應溫度峰值後2分鐘後於反應器中添加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(Cup-2)2.8 g，實施10分鐘偶合反應。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣N)之聚合物溶液(N-1)。

分析試樣N之結果為，鍵結苯乙烯量為15質量%，鍵結丁二烯量為85質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙炔基鍵結量(1,2-鍵結量)為31%。

其他分析值示於表3。

[製造例15]

將內容積40 L且具備攪拌機及夾套之可控制溫度之高壓釜用作反應器，於反應器中裝入預先去除雜質之1,3-丁二烯2,220 g、苯乙烯780 g、環己烷21,000 g、作為極性物質之四氫呋喃(THF)2 g及2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷(BOP)13.8 g、哌啶(Pip)15.1 g，將反應器內溫保持為41°C。

對上述反應器供給作為聚合起始劑之正丁基鋰11.46 g。

聚合反應開始後，反應器內之溫度因聚合所產生之放熱而開始上升，最終反應器內之溫度達到76°C。

達到該反應溫度峰值後5分鐘後於反應器中添加甲醇7.6 g，使反應停止。

於該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11 g及4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚4.5 g，獲得含有改質共軛二烯系聚合物(試樣O)之聚合物溶液(O-1)。

分析試樣O之結果為，鍵結苯乙烯量為26質量%，鍵結丁二烯量為74質量%。

根據使用紅外分光光度計之測定結果，依據漢普頓法計算求得之丁二烯部分之微結構之乙烯基鍵結量(1,2-鍵結量)為55%。

其他分析值示於表3。

[表3]

波峰分子 子量	Y031	製造 例1 試樣 A	製造 例2 試樣 B	製造 例3 試樣 C	製造 例4 試樣 D	製造 例5 試樣 E	製造 例6 試樣 F	製造 例7 試樣 G	製造 例8 試樣 H	製造 例9 試樣I	製造 例10 試樣J	製造 例11 試樣 K	製造 例12 試樣 L	製造 例13 試樣 M	製造 例14 試樣 N	製造 例15 試樣 O
	-	nBL	Pip	HMI	Pip	Pip	Pip	HMI	Pip	HMI	Pip	Pip	nBL	Pip	Pip	Pip
	-	Cup1	Cup2	Cup2	Cup2	Cup2	Cup2	Cup2	Cup2	Cup2	-	Cup2	Cup2	Cup2	Cup2	-
	26	26	25	25	26	26	27	27	26	26	26	25	14	14	15	26
	56	55	54	56	55	56	55	56	55	55	55	56	29	30	31	55
	25	24	64	32	24	17	12	8	6	12	12	12	19	24	12	3
	84	72	173	102	72	49	30	20	16	30	-	30	65	72	30	-
	43	82	40	82	82	85	85	85	85	85	0	85	80	80	80	0
	0	0	78	83	83	85	85	87	95	64	85	20	83	80	86	87
	80	0	93	93	94	97	97	98	98	94	85	88	96	95	97	87
	130	0	25	77	112	160	223	335	550	177	180	80	38	115	220	803

再者，關於表3中之改質劑，如下所示。

Pip：哌啶 HMI：六亞甲基亞胺

Cup1：四氯化矽

Cup2：2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷

其次，適宜組合上述[製造例1]～[製造例15]之改質共軛二烯系聚合物，製作摻合試樣。

[實施例10]

將[製造例1]中獲得之聚合物溶液(A-1)與[製造例6]中獲得之聚合物溶液(F-1)以試樣A與試樣F之質量比成為試樣A：試樣F = 40：60之方式摻合，攪拌混合直至均勻後，藉由蒸汽汽提去除溶劑，藉由乾燥機實施乾燥處理，獲得摻合試樣。

摻合方法及質量比示於表4，摻合試樣之分析值示於表6。

[實施例11～25]、[比較例6、8、9、12]

以與上述[實施例10]相同之方式，以表4中記載之質量比率以溶液狀態摻合表3中記載之試樣，攪拌混合直至均勻後，藉由蒸汽汽提去除溶劑，藉由乾燥機實施乾燥處理，獲得各摻合試樣。

各實施例、比較例之摻合方法及質量比示於表4。

又，各摻合試樣之分析值示於表6。

[實施例26]

分別對[製造例4]中獲得之聚合物溶液(D-1)與[製造例6]中獲得之聚合物溶液(F-1)藉由蒸汽汽提去除溶劑，藉由乾燥機實施乾燥處理，獲得試樣D、試樣F。

其次，以試樣D與試樣F之質量比成為40：60之方式以密閉式混合機

進行混練，獲得摻合試樣。

摻合方法及質量比示於表4。

又，摻合試樣之分析值示於表6。

[實施例27]

分別對[製造例4]中獲得之聚合物溶液(D-1)與[製造例7]中獲得之聚合物溶液(G-1)藉由蒸汽汽提去除溶劑，藉由乾燥機實施乾燥處理，獲得試樣D、試樣G。

其次，以試樣D與試樣G之質量比成為60：40之方式以密閉式混合機進行混練，獲得摻合試樣。

摻合方法及質量比示於表4。

又，摻合試樣之分析值示於表6。

[比較例10]

單獨對[製造例12]中獲得之聚合物溶液(L-1)藉由蒸汽汽提去除溶劑，藉由乾燥機實施乾燥處理，獲得摻合試樣。

摻合方法及質量比示於表5。

又，摻合試樣之分析值示於表7。

[實施例28]

將[製造例13]中獲得之聚合物溶液(M-1)與[製造例14]中獲得之聚合物溶液(N-1)以試樣M與試樣N之質量比成為試樣M：試樣N=60：40之方式摻合，攪拌混合直至均勻後，藉由蒸汽汽提去除溶劑，藉由乾燥機實施乾燥處理，獲得摻合試樣。

摻合方法及質量比示於表5。

又，摻合試樣之分析值示於表7。

[表4]

摻合方法	比較	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	實施	比較	比較	比較	比較		
	例1	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例8	例9	例12		
Y031 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
試樣A (%)	0	40	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80	
試樣B (%)	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
試樣C (%)	0	0	0	0	20	80	60	40	20	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	93	0	0	0	0
試樣D (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60	40	20	80	60	40	0	60	40	60	0	60	0	40	0
試樣E (%)	0	0	0	0	80	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
試樣F (%)	0	60	30	0	0	0	40	60	80	40	60	80	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0
試樣G (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	40	40	60	0	0	40	7	0	0	0	0	0
試樣H (%)	0	0	0	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
試樣I (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0
試樣J (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0
試樣K (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0
試樣O (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20

[表5]

		比較例10	實施例28
摻合方法		-	溶液
試樣L	(%)	100	0
試樣M	(%)	0	60
試樣N	(%)	0	40

[表6]

	比較 例1	實施 例10	實施 例11	實施 例12	實施 例13	實施 例14	實施 例15	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	實施 例23	實施 例24	實施 例25	實施 例26	實施 例27	比較 例8	比較 例9	比較 例12
波峰數	3	3	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3
分子量分佈	1.60	1.41	1.48	2.59	1.34	1.46	1.74	1.67	1.50	1.44	1.42	1.40	1.68	1.76	1.75	2.1	1.74	1.43	1.75	2.20	1.43	2.42
波峰(A) (萬)	25	12	12	6	17	17	12	12	12	12	12	12	8	8	8	8	12	12	8	12	12	3
波峰(T) (萬)	42	30	30	16	49	49	30	30	30	30	30	30	20	20	20	20	30	30	20	12	30	3
波峰B (萬)	84	72	72	173	102	102	102	102	102	72	72	72	72	72	72	102	72	72	72	72	72	72
波峰(A) (%)	50	5	4	7	11	5	6	9	11	5	7	10	4	6	9	9	7	7	6	40	7	20
波峰(T) (%)	35	66	37	68	73	30	48	63	74	44	57	71	32	41	54	49	57	57	41	40	60	20
波峰B (%)	15	29	59	10	16	65	46	28	15	51	36	19	64	53	37	37	36	36	53	49	33	65
波峰(B)+波 峰(T) (%)	50	95	96	78	89	95	94	91	89	95	93	90	96	94	91	86	93	93	94	89	93	85
各波峰之 St量 (質量%)	26	26	26	25	25	25	25	25	25	26	26	26	26	26	26	25	26	26	26	26	26	26
各波峰之 St量 (質量%)	26	27	27	26	26	26	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	26	27	27	26	25	26
各波峰之 乙烯基量 (%)	55	55	55	54	56	56	56	56	56	55	55	55	55	55	55	56	55	55	55	55	55	55
各波峰之 乙烯基量 (%)	55	56	56	55	56	56	55	55	55	55	55	55	56	56	56	56	55	55	56	55	56	55
慕尼黏度(ML ₁₊₄ 黏度)	55	60	85	72	61	92	84	64	52	74	62	52	79	66	47	65	65	65	68	42	59	61
自低分子量側至面積成 為5%之部分所含之經 改質之聚合物鏈之比率	71	85	88	93	80	83	85	84	82	85	84	82	89	87	84	84	62	84	87	98	84	84
波峰(A)中之經改質之 聚合物鏈之比率	75	85	85	95	83	83	85	85	85	85	85	85	87	87	87	87	64	85	87	85	20	87
波峰(B)中之經改質之 聚合物鏈之比率	100	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
改質共軛二烯系聚合物 中之經改質之聚合物鏈 之比率	82	58	29	96	96	96	95	95	96	95	96	96	95	96	96	96	94	96	96	92	96	16
氮含量 (ppm)	130	134	69	390	143	95	135	164	193	156	179	200	157	201	246	231	151	179	201	153	137	160

[表7]

		比較例10	實施例28
波峰數		2	3
分子量分佈		1.27	1.66
波峰分子量	波峰(A)	(萬)	19
	波峰(T)	(萬)	19
	波峰(B)	(萬)	65
波峰面積比	波峰(A)	(%)	20
	波峰(T)	(%)	20
	波峰(B)	(%)	80
	波峰(B)+波峰(T)	(%)	100
各波峰之St量	波峰(A)	(質量%)	14
	波峰(B)	(質量%)	14
各波峰之乙烯基量	波峰(A)	(%)	29
	波峰(B)	(%)	29
慕尼黏度(ML ₁₊₄ 黏度)		71	63
自低分子量側至面積成為5%之部分所含之經改質之聚合物鏈之比率		(%)	0
波峰(A)中之經改質之聚合物鏈之比率		(%)	0
波峰(B)中之經改質之聚合物鏈之比率		(%)	100
改質共軛二烯系聚合物中之經改質之聚合物鏈之比率		(%)	96
氮含量		(ppm)	38
			178

使用上述[實施例10~27]、[比較例6、8、9、12]中獲得之改質共軛二烯系聚合物與[比較例1]之旭化成(股)製造之Y031作為原料橡膠，依據以下所示之組合，獲得含有各個原料橡膠之改質共軛二烯系聚合物組合物。

改質共軛二烯系聚合物(實施例10~27，比較例6、8、9、12)：
100.0質量份

二氧化矽(Evonik Degussa公司製造，Ultrasil7000GR)：75.0質量份

碳黑(Tokai Carbon公司製造，SEAST KH(N339))：5.0質量份

矽烷偶合劑(Evonik Degussa公司製造，Si75)：6.0質量份

S-RAE油(Japan Energy公司製造，JOMO process NC140)：30.0質量份

蠟(大內新興化學公司製造，SUNNOC N)：1.5質量份

鋅白：2.5質量份

硬脂酸：2.0質量份

抗老化劑(N-異丙基-N'-苯基對苯二胺)：2.0質量份

硫：1.8質量份

硫化促進劑(N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺)：1.7質量份

硫化促進劑(二苯胍)：2.0質量份

合計：229.5質量份

藉由以下方法混練上述材料而獲得改質共軛二烯系聚合物組合物。

使用具備溫度控制裝置之密閉混練機(內容量0.3 L)，作為第一段混練，於填充率65%、轉子轉數為50/57 rpm之條件下，將原料橡膠(試樣B-2~K-2)、填充劑(二氧化矽、碳黑)、矽烷偶合劑、加工處理油(S-RAE油、蠟)、鋅白、硬脂酸混練。此時，控制密閉混合機之溫度，於排出溫度(調配物)155~160°C下獲得改質共軛二烯系聚合物組合物。

其次，作為第二段混練，將上述獲得之調配物冷卻至室溫後，添加抗老化劑，為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而將排出溫度(調配物)調整為155~160°C。

冷卻後，作為第三段混練，藉由設定為70°C之開放式滾筒添加硫、硫化促進劑進行混練。其後進行成型，藉由加壓硫化機於160°C下硫化20

分鐘。

硫化後，測定改質共軛二烯系聚合物組合物之物性。

物性測定結果示於下述表8、表9。

如上述之方式進行硫化後，藉由下述方法測定作為硫化物之改質共軛二烯系聚合物組合物之特性。

(1)組合物慕尼黏度(組合物ML)

使用慕尼黏度計，依據JISK6300-1，進行130°C、1分鐘之預熱後，測定轉子以每分鐘2轉進行4分鐘旋轉後之黏度，針對實施例10~27與比較例6、8、9、12將比較例1之結果作為100進行指數化，針對實施例28將比較例10之結果作為100進行指數化。

值越大，表示加工性越優異。

(2)耐磨耗性

使用阿克隆磨耗試驗機(安田精機製作所製造)，依據JISK6264-2，測定負荷44.1 N、旋轉1000轉之磨耗量，針對實施例10~27與比較例6、8、9、12將比較例1之結果作為100進行指數化，針對實施例28將比較例10之結果作為100進行指數化。

指數越大，表示耐磨耗性越優異。

(3)黏彈性參數

使用Rheometric Scientific公司製造之黏彈性試驗機(ARES)，以扭轉模式，測定黏彈性參數。

各個測定值係針對實施例10~27與比較例6、8、9、12將比較例1之結果作為100進行指數化，針對實施例28將比較例10之結果作為100進行指數化。

將於0°C下以頻率10 Hz、應變1%測定之 $\tan\delta$ 作為抗濕滑性能之指標。

值越大，表示抗濕滑性能越良好。

又，將於50°C下以頻率10 Hz、應變3%測定之 $\tan\delta$ 作為省油耗特性之指標。值越大，表示遲滯損失越低，省油耗性能越良好。

再者，表8、9中，將抗濕滑性能表示為「Wet」，將省油耗特性表示為「RR」。

[表8]

使用之聚合物		比較 例1	實施 例10	實施 例11	實施 例12	實施 例13	實施 例14	實施 例15	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	實施 例23	實施 例24	實施 例25	實施 例26	實施 例27	比較 例6	比較 例8	比較 例9	比較 例12
組合物 慕尼黏 度	90以 上	100	110	97	100	103	91	93	105	117	98	109	114	94	105	118	104	112	105	103	72	122	120	107
	組合物 耐磨耗 85以 上	100	92	96	110	94	113	93	90	87	97	95	91	102	100	91	92	93	96	102	118	71	83	93
	100 以上 Wet	100	103	103	107	105	109	103	106	106	103	105	104	109	109	111	110	104	104	108	109	99	98	100
RR	100	114	111	111	119	114	117	122	122	122	129	131	131	127	126	123	112	118	123	122	107	109	98	91

[表9]

	使用之聚合物		比較例10	實施例28
	組合物物性	組合物ML	90以上	100
耐磨耗性		85以上	100	108
Wet		100以上	100	117
RR		110以上	100	126

如表8所示，結果為實施例10～27之改質共軛二烯系聚合物組合物之加工性與耐磨耗性、低遲滯損失性、抗濕滑性之平衡優異，相對於此比較例6、8、9、12之任一性能均較差。進而確認，對實施例10～27之改質共軛二烯系聚合物組合物而言，脫水乾燥時之改質共軛二烯系聚合物之粉體生成抑制於實用上充分良好，且製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著於實用上充分少。

又，如表9所示，結果為實施例28之改質共軛二烯系聚合物組合物相對於比較例10，加工性與耐磨耗性、低遲滯損失性、抗濕滑性之平衡優異。進而確認，對實施例28之改質共軛二烯系聚合物組合物而言，脫水乾燥時之改質共軛二烯系聚合物之粉體生成抑制於實用上充分良好，且製造步驟內之改質共軛二烯系聚合物之附著於實用上充分少。

本申請案係基於2016年9月23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2016-185937)者，其內容以參考之方式引入本文。

[產業上之可利用性]

作為本發明之改質共軛二烯系聚合物，製為硫化橡膠時顯示優異之低遲滯損失性與抗濕滑性，且與其他成分混合製為組合物時或製為硫化橡膠時之加工性異優異，可較佳用作輪胎胎面、鞋類、工業用品等各種構件之材料。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種改質共軛二烯系聚合物，其滿足下述條件(I)~(IV)：

(I)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少兩個波峰；

(II)於將上述分子量分佈曲線中之最高分子量之波峰設為波峰(B)，將除該波峰(B)外波峰面積最大之波峰設為波峰(T)之情形時，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬~250萬，上述波峰(T)之波峰分子量為15萬~60萬；

(III)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(T)之面積為30%~80%，且上述波峰(B)之面積與上述波峰(T)之面積之合計值為65%以上；

(IV)於上述分子量分佈曲線中，自低分子量側至面積成為5%之點為止所含之經改質之聚合物鏈之比率為60%~99%。

【第2項】

如請求項1之改質共軛二烯系聚合物，其滿足下述條件(1)~(4)：

(1)於藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有至少三個波峰；

(2)於將上述分子量分佈曲線中之最低分子量之波峰設為波峰(A)，將最高分子量之波峰設為波峰(B)之情形時，上述波峰(A)之波峰分子量為5萬~20萬，上述波峰(B)之波峰分子量為50萬~250萬；

(3)於上述分子量分佈曲線中，將總面積設為100%時，上述波峰(A)之面積為3%~15%；

(4)上述波峰(A)中所含之經改質之聚合物鏈之比率為上述波峰(A)之面積之60%~99%。

【第3項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其中氮含量為60 ppm~600 ppm。

【第4項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其進而包含芳香族乙烯系化合物部分，其中芳香族乙烯系化合物部分之含量為10~70質量%，且共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量為25~70%。

【第5項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其中慕尼黑黏度為40~90。

【第6項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其中上述改質共軛二烯系聚合物中所含之經改質之聚合物鏈之比率為40%~99%。

【第7項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其中上述波峰(B)中所含之經改質之聚合物鏈之比率為上述波峰(B)之面積之60%以上。

【第8項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其中分子量分佈(Mw/Mn)為1.2~未達2.5。

【第9項】

如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其進而包含芳香族乙烯系化合物部分，其中上述波峰(B)中所含之聚合物鏈之芳香族乙烯系化合物

部分之含量為10~70質量%，且共軛二烯系化合物部分之乙烯基鍵結量為25~70%。

【第10項】

一種改質共軛二烯系聚合物組合物，其相對於含有如請求項1至9中任一項之改質共軛二烯系聚合物之橡膠組合物100質量份，含有補強填充劑1質量份~150質量份、及硫化劑及硫化促進劑合計0.1質量份~20質量份。

【第11項】

一種輪胎，其含有如請求項10之改質共軛二烯系聚合物組合物。

【第12項】

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9中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，且包含以下(步驟1)~(步驟3)：

(步驟1)聚合藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中波峰分子量為5萬~20萬之共軛二烯系聚合物；

(步驟2)於上述共軛二烯系聚合物中添加至少兩種改質劑，獲得含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液；

(步驟3)自上述(步驟2)中獲得之聚合物溶液進行脫溶劑。

【第13項】

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9中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，且包含以下(步驟A)~(步驟D)：

(步驟A)獲得含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為50萬~250萬之波峰之高分子量共軛二烯系聚合物的聚合物溶液；

(步驟B)獲得含有藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定而獲得之分子量分佈曲線中具有波峰分子量為5萬~20萬之波峰且經具有至少一個氮原子之改質劑改質之低分子量改質共軛二烯系聚合物的聚合物溶液；

(步驟C)將上述(步驟A)與上述(步驟B)中獲得之聚合物以上述高分子量共軛二烯系聚合物與上述低分子量改質共軛二烯系聚合物之質量比成為

(高分子量共軛二烯系聚合物)：(低分子量改質共軛二烯系聚合物)=
15：85~85：15之比率混合，獲得聚合物之混合物；

(步驟D)於上述(步驟C)中獲得之聚合物混合物為聚合物溶液之情形時，自該聚合物溶液進行脫溶劑。