202124483

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202124483 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109142516　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 12 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C08F236/10	*(2006.01)*	*C08F8/42*	*(2006.01)*
C08C19/22	*(2006.01)*	*C08C19/25*	*(2006.01)*
C08C19/26	*(2006.01)*	*C08C19/44*	*(2006.01)*
C08L15/00	*(2006.01)*	*C08L47/00*	*(2006.01)*
C08K3/06	*(2006.01)*	*C08K3/36*	*(2006.01)*
C08K5/357	*(2006.01)*	*C08K5/31*	*(2006.01)*
C08K5/18	*(2006.01)*	*C08K5/09*	*(2006.01)*
B60C1/00	*(2006.01)*	*B60C11/00*	*(2006.01)*

(30)優先權：2019/12/06　日本　2019-221071

(71)申請人：日商ＪＳＲ股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION　(JP)
日本

(72)發明人：天野雄介 AMANO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：8 項　圖式數：0　共 50 頁

(54)名稱

聚合物組成物的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種加工性良好，並且在含有填料的情況下該填料的分散性良好，且適宜低遲滯損耗性優異的交聯聚合物（輪胎）製造的聚合物組成物的製造方法。本發明的聚合物組成物的製造方法包括：第一步驟，將（A）共軛二烯系聚合物與（B）酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物混煉，其中所述共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物的聚合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且為活性聚合末端與通式（1）～通式（3）中任一個所表示的化合物的反應生成物；以及第二步驟，將所述第一步驟中獲得混煉物與交聯劑混煉。

202124483

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚合物組成物的製造方法

【中文】

本發明提供一種加工性良好，並且在含有填料的情況下該填料的分散性良好，且適宜低遲滯損耗性優異的交聯聚合物（輪胎）製造的聚合物組成物的製造方法。本發明的聚合物組成物的製造方法包括：第一步驟，將（A）共軛二烯系聚合物與（B）酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物混煉，其中所述共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物的聚合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且為活性聚合末端與通式（1）～通式（3）中任一個所表示的化合物的反應生成物；以及第二步驟，將所述第一步驟中獲得混煉物與交聯劑混煉。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚合物組成物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚合物組成物的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨對環境問題的關注的高漲，而有世界性二氧化碳排放限制的動向，相關聯地，對汽車的低油耗化的要求日益增強。為了應對此種要求，針對輪胎性能亦要求降低滾動阻力。先前，作為減少輪胎的滾動阻力的方法，研究有使輪胎結構最佳化的方法，但作為當前通常的方法來進行的亦有：針對應用於輪胎的聚合物組成物，而使用 tanδ 低（以下亦稱為「低遲滯損耗性」）、低發熱性優異者。

【0003】 作為獲得此種發熱性低的聚合物組成物的方法，可考慮減少碳黑或二氧化矽等填料的量、或者使用大粒徑的碳黑等，但任一種方法均無法避免聚合物組成物的增強性、耐磨耗性及濕潤路面上的抓地（grip）性（以下亦稱為「濕地抓地性」）的下降。

【0004】 因此，例如進行了將一種改質共軛二烯系聚合物用作輪胎的胎面（tread）材料的研究，所述改質共軛二烯系聚合物是形成具有金屬末端的活性聚合物，並對該活性聚合物導入特定的改質劑使其改質而成（例如，參照專利文獻 1）。於專利文獻 1 中揭

示了：若將該材料用作輪胎的胎面材料，則變得發熱性、耐磨耗性及濕地抓地性優異。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特表 2016-528369 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

然而，於將專利文獻 1 中所揭示的改質共軛二烯系聚合物用作輪胎的胎面材料的情況下，與聚合物組成物中所含的二氧化矽等填料的相互作用強，因此加工性差，有時無法充分進行混煉而無法發揮性能。

【0007】 因此，本發明的幾個形態提供一種加工性良好，並且在含有填料的情況下該填料的分散性良好，且適宜製造低遲滯損耗性優異的交聯聚合物（輪胎）的聚合物組成物的製造方法。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明是為了解決所述課題的至少一部分而成，能夠以以下形態實現。

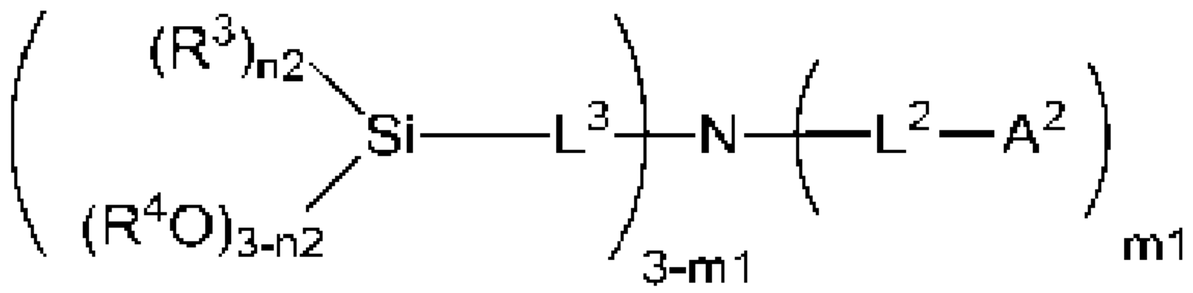
【0009】 本發明的聚合物組成物的製造方法的一形態包括：

第一步驟，將（A）共軛二烯系聚合物與（B）酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物混煉，其中所述共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物的聚合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共

聚物，且為活性聚合末端與下述通式（1）～通式（3）中任一個所表示的化合物的反應生成物；以及

第二步驟，將所述第一步驟中獲得混煉物與交聯劑混煉，

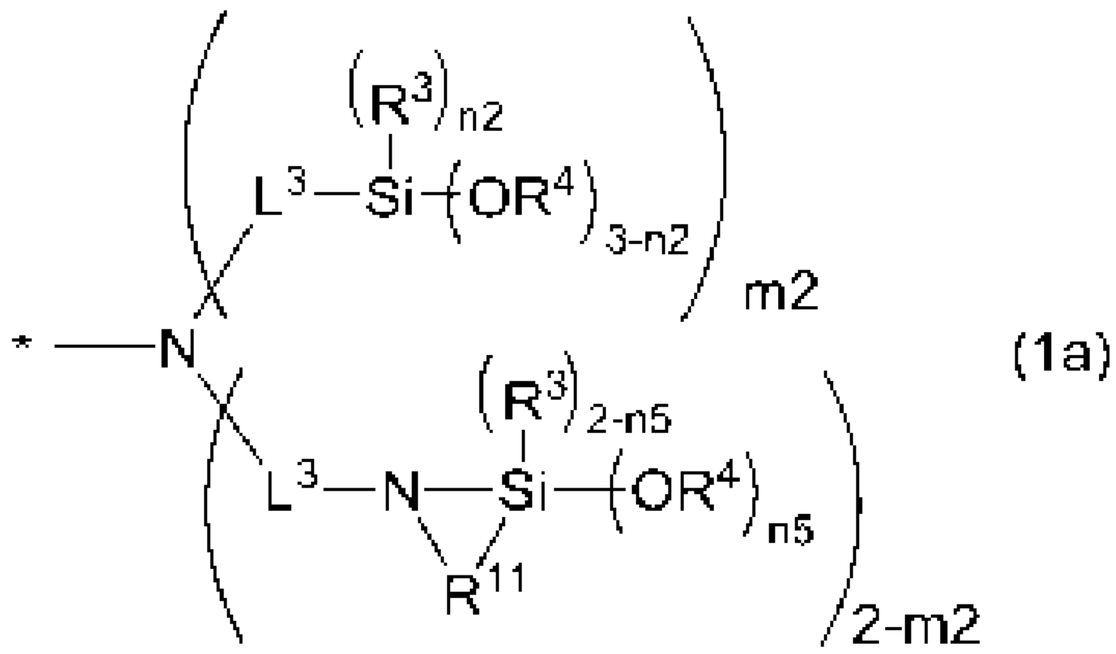
[化 1]



（1）

（式（1）中，A^2 為亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、藉由硫醚或聚硫醚（polysulfide）與 L^2 鍵結的一價基，或者表示經保護的一級胺基、經保護的二級胺基、三級胺基、腈基、吡啶基、(硫代)環氧基、(硫代)異氰酸酯基、(硫代)甲醯基、(硫代)羧酸酯、(硫代)羧酸酯的金屬鹽、羧酸鹵素化合物、咪唑基、下述式（1a）所表示的基或下述式（1b）所表示的基，L^2 及 L^3 分別獨立地表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，R^3 及 R^4 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n2 為 0～3，m1 為 0 或 1）

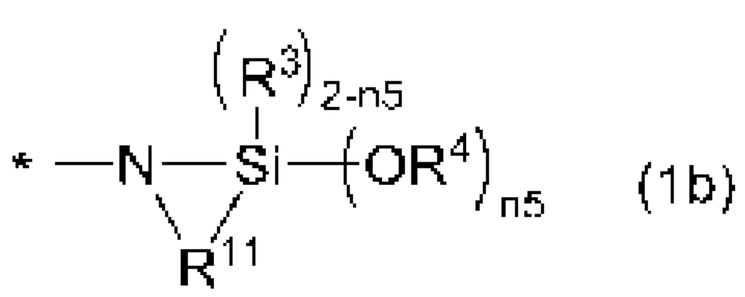
[化 2]



(1a)

（式（1a）中，L^3、R^3、R^4及 n2 與式（1）相同，n5 為 1 或 2，m2 為 0～2，R^{11}表示碳數 1～20 的烷二基，多個 L^3可分別相同亦可不同，*表示與 L^2進行鍵結的部位）

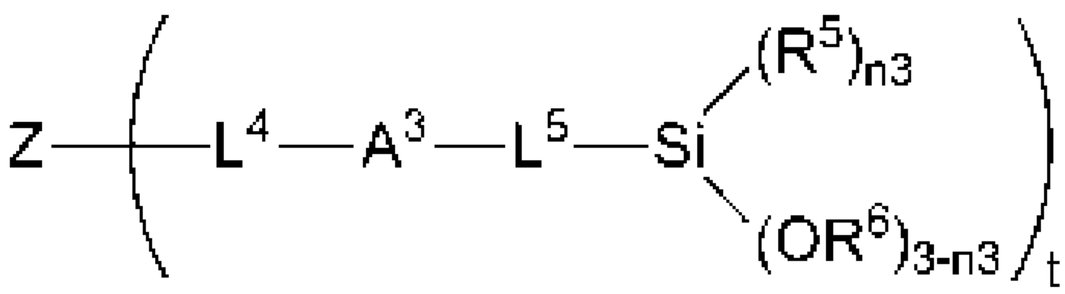
[化 3]



(1b)

（式（1b）中，R^3及 R^4與式（1）相同，n5 及 R^{11}與式（1a）相同，*表示與 L^2進行鍵結的部位）

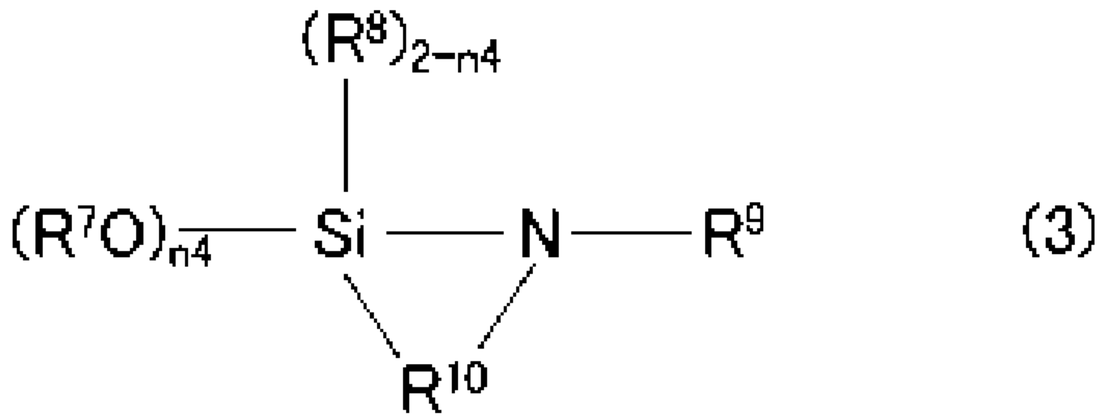
[化 4]



(2)

（式（2）中，A^3 分別獨立地表示亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、二級胺基或三級胺基，Z 表示含氮原子或不含氮原子的碳數 1～20 的 t 價基，L^4 表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，L^5 表示碳數 1～20 的伸烴基，R^5 及 R^6 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n3 為 0 或 1，t 為 2 或 3）

[化 5]



（式（3）中，R^7 及 R^8 分別獨立地表示碳數 1～20 的烴基，R^9 為碳數 1～20 的烴基、烷基所具有的氫原子及-CH_2-中的至少一個經包含選自由矽、氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的基取代的碳數 1～20 的取代烷基，或者表示包含選自由氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的碳數 6～20 的芳香族基，R^{10} 表示碳數 1～20 的烷二基；n4 為 1 或 2）。

【0010】 於所述聚合物組成物的製造方法的一形態中，

所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物可為胺化合物。

【0011】 於所述聚合物組成物的製造方法的任一形態中，

所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物可為胍系化合物。

【0012】 於所述聚合物組成物的製造方法的任一形態中，

於所述第二步驟中，可與所述混煉物及所述交聯劑一併而混煉酸性化合物。

【0013】 於所述聚合物組成物的製造方法的任一形態中，

所述酸性化合物可為碳數 12～24 的飽和脂肪酸。

【0014】 於所述聚合物組成物的製造方法的任一形態中，

於所述第一步驟中，可與所述共軛二烯系聚合物及所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物一併而混煉二氧化矽。

【0015】 於所述聚合物組成物的製造方法的任一形態中，

於所述第一步驟中，可將所述共軛二烯系聚合物、所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物及所述二氧化矽混煉，其後添加矽烷偶合劑而進一步進行混煉。

【0016】 於所述聚合物組成物的製造方法的任一形態中，

所述交聯劑可為硫。

【0017】 [發明的效果]

根據本發明的聚合物組成物的製造方法，可製造一種加工性良好、並且在含有填料的情況下該填料的分散性良好，且適合於低遲滯損耗性優異的交聯聚合物（輪胎）的製造的聚合物組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0018】 以下，對本發明的較佳實施方式進行詳細說明。再者，本發明並不僅僅限定於以下所記載的實施方式，應理解為亦包含在不變更本發明的主旨的範圍內所實施的各種變形例。

【0019】 於本說明書中，如「X～Y」般記載的數值範圍是包含數值 X 作為下限值，且包含樹脂 Y 作為上限值的含義。

【0020】 本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸～」為包括丙烯酸～及甲基丙烯酸～兩者的概念。

【0021】 1.聚合物組成物的製造方法

本發明的一實施方式的聚合物組成物的製造方法包括第一步驟及第二步驟，所述第一步驟中，將（A）為共軛二烯化合物的聚合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且為活性聚合末端與下述通式（1）～通式（3）中任一個所表示的化合物的反應生成物的共軛二烯系聚合物（以下，亦簡稱為「（A）共軛二烯系聚合物」）與（B）酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物（以下，亦稱為「（B）鹼性化合物」）混煉；所述第二步驟中，將所述第一步驟中獲得混煉物與交聯劑混煉。

【0022】 利用本實施方式的製造方法而獲得的聚合物組成物是藉由將（A）共軛二烯系聚合物、（B）鹼性化合物、及視需要的其他添加劑混煉而獲得的未硫化的聚合物組成物。該聚合物組成物為藉由進行例如硫化等交聯處理而形成交聯聚合物者。

【0023】 以下，對本實施方式的聚合物組成物的製造方法進行說

明。

【0024】 1.1.第一步驟

第一步驟是將（A）共軛二烯系聚合物及（B）鹼性化合物混煉而獲得含有（A）共軛二烯系聚合物與（B）鹼性化合物的混煉物的步驟。該第一步驟中，（B）鹼性化合物的全部或一部分可為藉由用以生成（B）鹼性化合物的化合物（以下，亦稱為「生成用化合物」）與（A）共軛二烯系聚合物一併進行混煉而生成者。即，（B）鹼性化合物的全部或一部分可為於第一步驟中生成者。

【0025】 另外，於第一步驟中，可將（A）共軛二烯系聚合物、（B）鹼性化合物及二氧化矽混煉，其後添加矽烷偶合劑而進一步進行混煉。再者，於在第一步驟中生成（B）鹼性化合物的情況下，二氧化矽或矽烷偶合劑可與（A）共軛二烯系聚合物及生成用化合物一併進行混煉。

【0026】 另外，於第一步驟中，視需要亦一併混煉其他聚合物（（A）共軛二烯系聚合物以外的聚合物）、增量劑及防老化劑等。進而，於第一步驟中，亦可一併混煉認為較佳為於第二步驟中混煉的酸性化合物。

【0027】 如上所述，於第一步驟中，可與（A）共軛二烯系聚合物及（B）鹼性化合物或者生成用化合物一併而混煉其他成分，但（B）鹼性化合物及/或生成用化合物與（A）共軛二烯系聚合物同時開始混煉。其他成分可與（A）共軛二烯系聚合物同時開始混煉，亦可於將（A）共軛二烯系聚合物與（B）鹼性化合物及/或生成用

化合物混煉後添加而進行混煉。於第一步驟中，當（B）鹼性化合物及/或生成用化合物晚於其他成分地添加來進行混煉時，有時無法充分獲得本發明的效果。

【0028】 於製造含有二氧化矽的聚合物組成物的情況下，藉由將二氧化矽供至第一步驟，就由所獲得的聚合物組成物所形成的交聯聚合物中與低遲滯損耗性的平衡的觀點而言，可使二氧化矽的分散性良好。

【0029】 另外，於在第一步驟中供給矽烷偶合劑的情況下，較佳為首先將（A）共軛二烯系聚合物、（B）鹼性化合物及二氧化矽混煉，其後添加矽烷偶合劑而進一步進行混煉。

【0030】 具體而言，較佳為首先將（A）共軛二烯系聚合物、（B）鹼性化合物及視需要供至第一步驟的成分中的除矽烷偶合劑以外的成分（具體而言為二氧化矽等）混煉後，於該混煉物中添加（後添加）矽烷偶合劑而進一步進行混煉。

【0031】 藉由於第一步驟中後添加矽烷偶合劑，所獲得的聚合物組成物的加工性更優異，另外，由聚合物組成物所形成的交聯聚合物具有更優異的低遲滯損耗性。另外，可使二氧化矽的分散性更良好。

【0032】 於後添加矽烷偶合劑的情況下，矽烷偶合劑的添加時機是根據二氧化矽的種類、二氧化矽的使用比例及混煉條件等，考慮（A）共軛二烯系聚合物的種類及使用比例、（B）鹼性化合物及/或生成用化合物的使用比例等而適宜確定。

【0033】 另外，於後添加矽烷偶合劑的情況下，較佳為於至少調配（A）共軛二烯系聚合物、（B）鹼性化合物及/或生成用化合物及二氧化矽並歷時 0.5 分鐘～10 分鐘進行混煉後，添加調配矽烷偶合劑並歷時 0.5 分鐘～10 分鐘進行混煉。

【0034】 作為第一步驟中使用的混煉機，可列舉塑磨機（plastomill）、班布瑞混練機（banbury mixer）、輥、密閉混合器（internal mixer）等開放式或密閉式的混煉機。

【0035】 另外，於第一步驟中，混煉溫度設為 30℃～180℃，較佳為 50℃～160℃。於第一步驟的混煉溫度為 160℃以上的情況下，所獲得的聚合物組成物的加工性有可能變差。

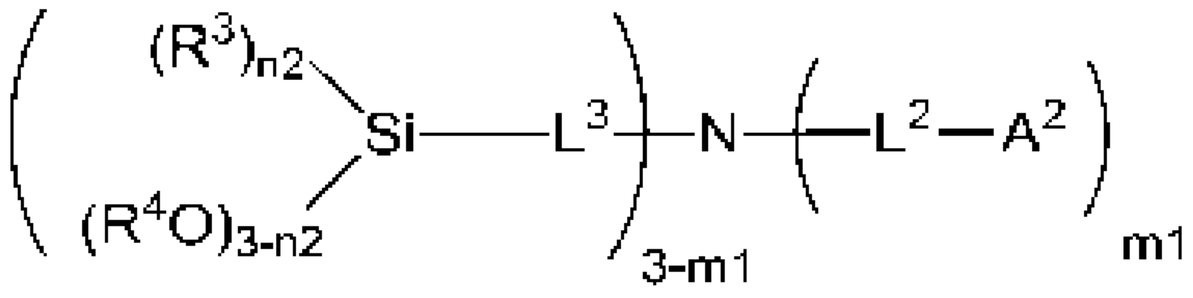
【0036】 另外，於在第一步驟中供給矽烷偶合劑的情況下，後添加矽烷偶合劑來進行混煉的方法並無限定，可藉由將矽烷偶合劑與供至第一步驟的其他的所有成分一併共同進行混煉的方法而獲得含有矽烷偶合劑的混煉物。

【0037】 以下，對第一步驟中所使用的各成分加以詳細說明。

【0038】 1.1.1.（A）共軛二烯系聚合物

（A）共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物的聚合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且為活性聚合末端與下述通式（1）～通式（3）中任一個表示的化合物的反應生成物。

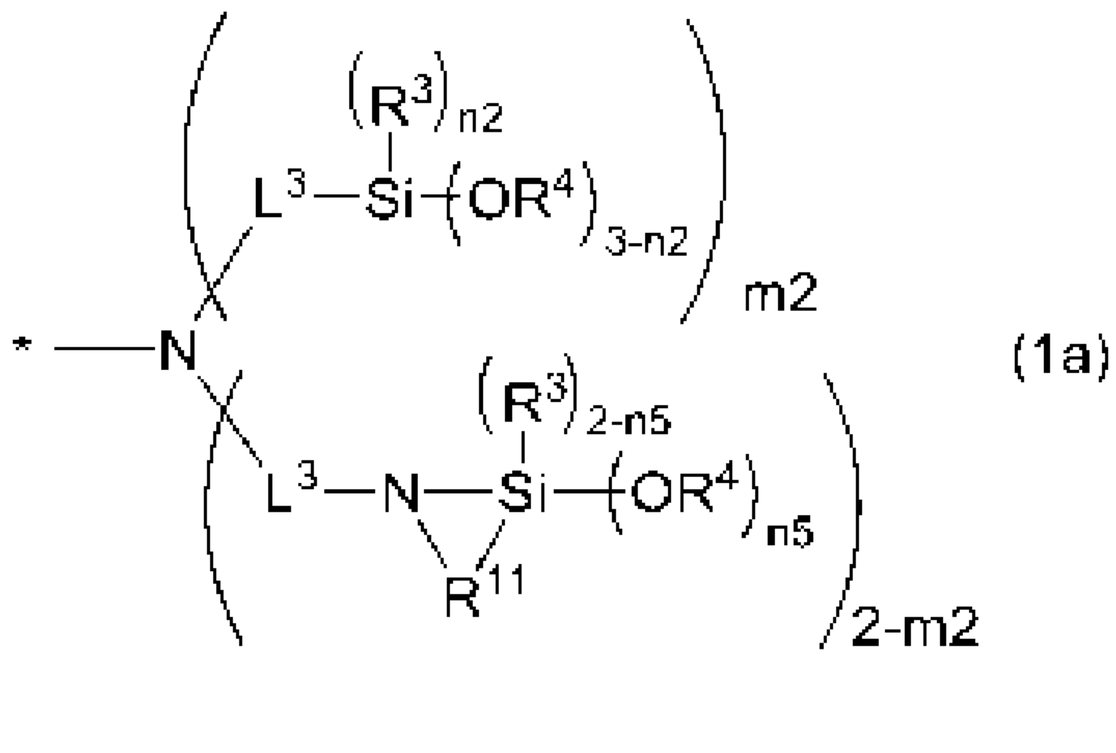
【0039】 [化 6]



(1)

（式（1）中，A^2 為亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、藉由硫醚或聚硫醚與 L^2 鍵結的一價基，或者表示經保護的一級胺基、經保護的二級胺基、三級胺基、腈基、吡啶基、(硫代)環氧基、(硫代)異氰酸酯基、(硫代)甲醯基、(硫代)羧酸酯、(硫代)羧酸酯的金屬鹽、羧酸鹵素化合物、咪唑基、下述式（1a）所表示的基或下述式（1b）所表示的基，L^2 及 L^3 分別獨立地表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，R^3 及 R^4 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n2 為 0～3，m1 為 0 或 1）

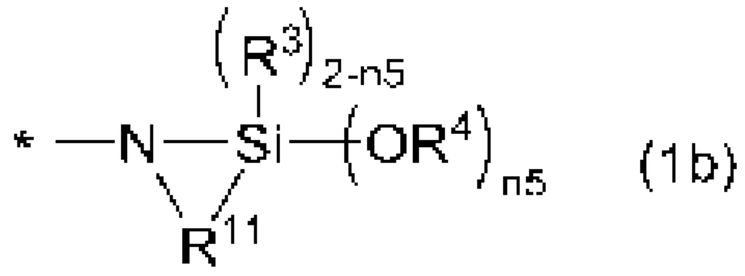
【0040】 [化 7]



(1a)

（式（1a）中，L^3、R^3、R^4 及 n2 與式（1）相同，n5 為 1 或 2，m2 為 0～2，R^{11} 表示碳數 1～20 的烷二基，多個 L^3 可分別相同亦可不同，*表示與 L^2 進行鍵結的部位）

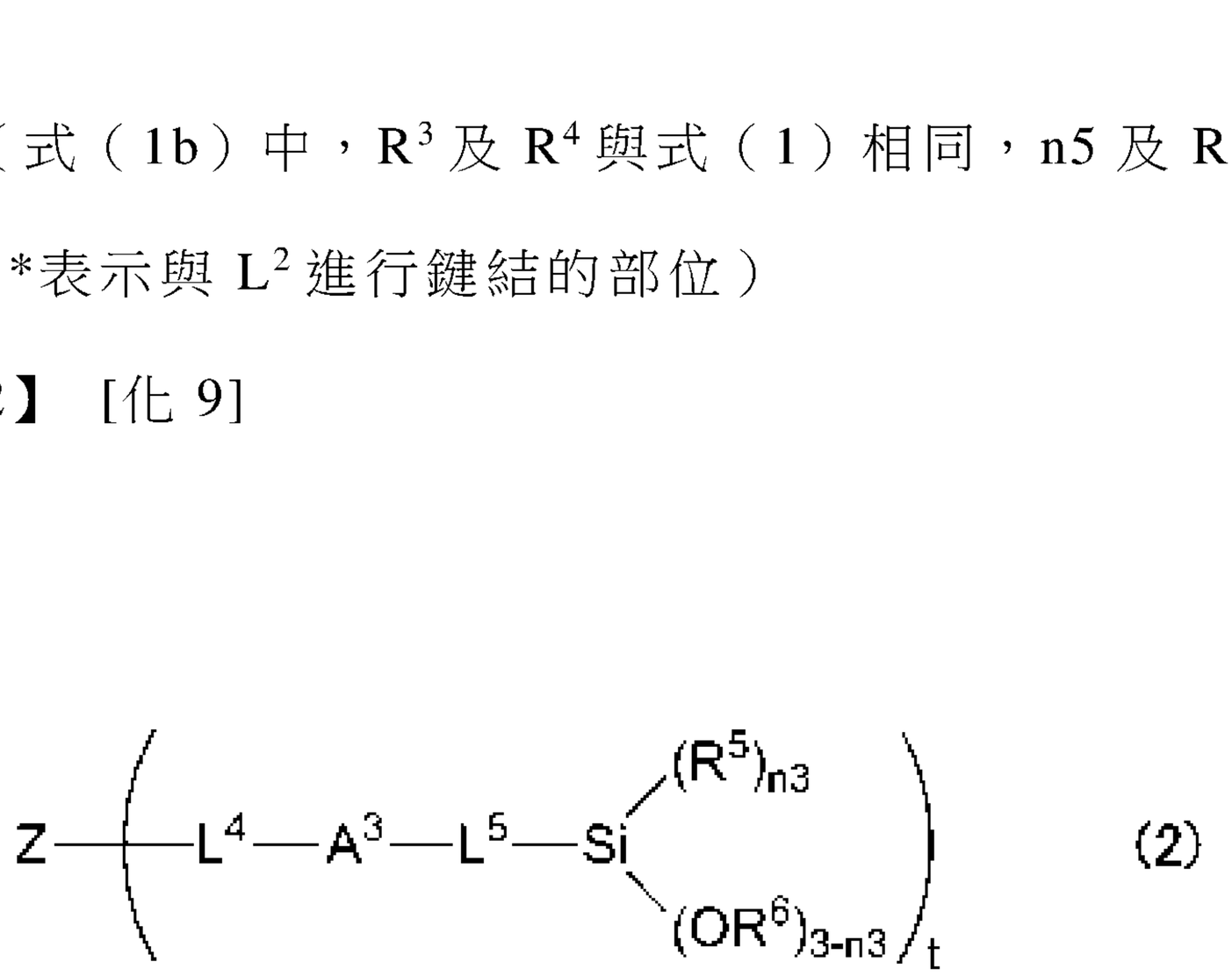
【0041】 [化 8]



(1b)

（式（1b）中，R^3 及 R^4 與式（1）相同，n5 及 R^{11} 與式（1a）相同，*表示與 L^2 進行鍵結的部位）

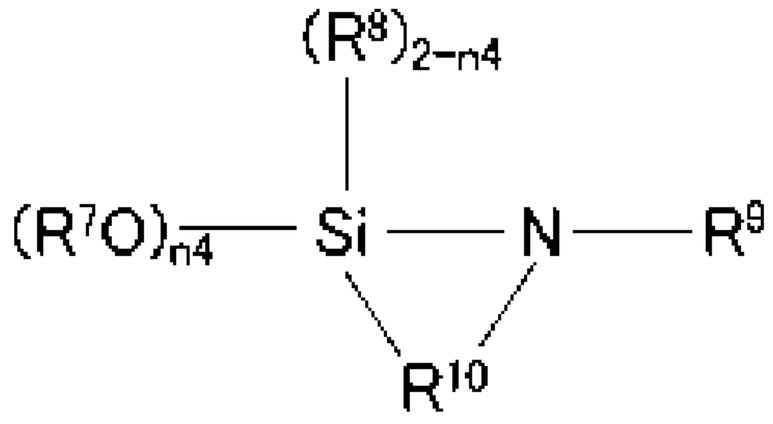
【0042】 [化 9]



(2)

（式（2）中，A^3 分別獨立地表示亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、二級胺基或三級胺基，Z 表示含氮原子或不含氮原子的碳數 1～20 的 t 價基，L^4 表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，L^5 表示碳數 1～20 的伸烴基，R^5 及 R^6 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n3 為 0 或 1，t 為 2 或 3）

【0043】 [化 10]



(3)

（式（3）中，R^7及R^8分別獨立地表示碳數 1～20 的烴基，R^9為碳數 1～20 的烴基、烷基所具有的氫原子及-CH_2-中的至少一個經包含選自由矽、氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的基取代的碳數 1～20 的取代烷基，或者表示包含選自由氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的碳數 6～20 的芳香族基，R^{10}表示碳數 1～20 的烷二基；n4 為 1 或 2）。

【0044】 （A）共軛二烯系聚合物具有源自共軛二烯化合物的結構單元，且於活性聚合末端具有源自所述通式（1）～（3）中的任一化合物的結構。此種（A）共軛二烯系聚合物可藉由如下方式而獲得：首先，在鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物的存在下對包含共軛二烯化合物的單體進行聚合而獲得具有活性聚合末端的聚合物（聚合步驟），其次，使具有活性聚合末端的聚合物與所述通式（1）～（3）中的任一化合物（以下亦稱為「特定改質劑」）反應（改質步驟）。

【0045】 ＜聚合步驟＞

作為聚合時可使用的共軛二烯化合物，例如可列舉：1,3-丁二烯、異戊二烯（isoprene）、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、

1,3-己二烯、1,3-庚二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、2-氯-1,3-丁二烯等。該些中，較佳為 1,3-丁二烯、異戊二烯及 2,3-二甲基-1,3-丁二烯。共軛二烯化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0046】（A）共軛二烯系聚合物可為共軛二烯化合物的均聚物，就提高交聯聚合物的強度的觀點而言，較佳為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物。其中，就陰離子聚合中的活性高的方面而言，較佳為於單體組成中包含 1,3-丁二烯與苯乙烯的共聚物。於（A）共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物的情況下，（A）共軛二烯系聚合物典型而言具有共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的分佈不規則的無規共聚部分，進而亦可具有包含源自共軛二烯化合物或芳香族乙烯基化合物的結構單元的嵌段部分。

【0047】 作為聚合時可使用的芳香族乙烯基化合物，例如可列舉：苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、5-第三丁基-2-甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、第三丁氧基苯乙烯、乙烯基苄基二甲基胺、(4-乙烯基苄基)二甲基胺基乙基醚、N,N-二甲基胺基乙基苯乙烯、N,N-二甲基胺基甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2-第三丁基苯乙烯、3-第三丁基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、二苯基乙烯、含三級胺基的

二苯基乙烯（例如 1-(4-N,N-二甲基胺基苯基)-1-苯基乙烯等）等。該些中，較佳為苯乙烯及 α-甲基苯乙烯。芳香族乙烯基化合物可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0048】 於（A）共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物的情況下，就改良所獲得的交聯聚合物的低遲滯損耗性與濕地抓地性的平衡的觀點而言，於聚合中所使用的共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物的合計 100 質量%中，芳香族乙烯基化合物的含量（芳香族乙烯基含量）較佳為設為 3 質量%～55 質量%，更佳為設為 5 質量%～50 質量%。再者，(A)共軛二烯系聚合物的芳香族乙烯基含量可藉由 ^{1}H-核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）進行測定。

【0049】 於聚合時，亦可使用共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物以外的其他單體。作為其他單體，例如可列舉：丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯等。關於其他單體的使用量，於聚合中所使用的單體的總量 100 質量%中，較佳為設為 25 質量%以下，更佳為設為 15 質量%以下，特佳為設為 10 質量%以下。

【0050】 作為所使用的聚合方法，可使用溶液聚合法、氣相聚合法、塊狀聚合法的任一者，特佳為溶液聚合法。另外，作為聚合形式，可使用分批式及連續式的任一者。於使用溶液聚合法的情況下，作為具體的聚合方法的一例，可列舉於有機溶媒中，在聚合起始劑及視需要而使用的無規化劑（randomizer）的存在下，將

包含共軛二烯化合物的單體聚合的方法。

【0051】 作為聚合起始劑，可使用鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物。作為該些的具體例，例如可列舉：甲基鋰、乙基鋰、正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰等烷基鋰，1,4-亞丁基二鋰（1,4-dilithiobutane）、苯基鋰、二苯乙烯鋰、萘基鋰、1,3-雙(1-鋰代-1,3-二甲基戊基)苯、1,3-伸苯基雙(3-甲基-1-苯基亞戊基)二鋰、3-(二甲基胺基)丙基鋰、萘基鈉、萘基鉀、二-正丁基鎂、二-正己基鎂、乙氧基鉀、硬脂酸鈣等。該些中，較佳為鋰化合物。相對於聚合中所使用的單體 100 g，聚合起始劑的合計使用量較佳為設為 0.2 mmol～20 mmol。再者，聚合起始劑可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0052】 另外，聚合反應亦可在將鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物加以混合而獲得的化合物（以下亦稱為「改質起始劑」）的存在下進行。藉由在改質起始劑的存在下進行聚合，可對（A）共軛二烯系聚合物的聚合起始末端導入與二氧化矽進行相互作用的官能基。再者，於本說明書中，所謂「相互作用」，是指於分子間形成共價鍵、或者形成弱於共價鍵的分子間力（例如離子-偶極子相互作用、偶極子-偶極子相互作用、氫鍵、凡得瓦力（Van der Waals force）等於分子間發揮作用的電磁學力）。「與二氧化矽進行相互作用的官能基」較佳為具有選自由氮原子、硫原子、磷原子及氧原子所組成的群組中的至少一種。

【0053】 作為改質起始劑，較佳為烷基鋰等鋰化合物、與二級胺化合物等含氮化合物的反應生成物。作為該含氮化合物的具體例，例如可列舉：二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、十二亞甲基亞胺、N,N'-二甲基-N'-三甲基矽烷基-1,6-二胺基己烷、哌啶、吡咯啶、六亞甲基亞胺、七亞甲基亞胺、二環己基胺、N-甲基苄基胺、二-(2-乙基己基)胺、二烯丙基胺、嗎啉、N-(三甲基矽烷基)哌嗪、N-(第三丁基二甲基矽烷基)哌嗪、1,3-二-三甲基矽烷基-1,3,5-三氮雜環己烷等。再者，當在改質起始劑的存在下進行聚合時，亦可藉由預先混合鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物而製備改質起始劑，並將所製備的改質起始劑添加於聚合系統中來進行聚合。或者，亦可藉由在聚合系統中添加鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物，並於聚合系統中將兩者混合而製備改質起始劑來進行聚合。或者，亦可使用含氮的烷基鋰化合物。作為含氮的烷基鋰化合物的具體例，可使用 3-二甲基胺基丙基鋰與異戊二烯的反應產物等。

【0054】 無規化劑可為了調整表示聚合物中的乙烯基鍵（1,2-鍵及 3,4-鍵）的含有率的乙烯基鍵含量等而使用。作為無規化劑的例子，可列舉：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(四氫呋喃基)丙烷、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙基胺、吡啶、N-甲基嗎啉、四甲基乙二胺等。該些可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0055】 作為聚合中所使用的有機溶媒，只要是於反應中為惰性的有機溶媒即可，例如可使用脂肪族烴、脂環式烴、芳香族烴等。其中，較佳為碳數 3～8 的烴，作為其具體例，例如可列舉：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-戊炔、2-戊炔、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、庚烷、環戊烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、1-戊烯、2-戊烯、環己烯等。再者，有機溶媒可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0056】 於使用溶液聚合的情況下，就維持生產性與聚合控制的容易性的平衡的觀點而言，反應溶媒中的單體濃度較佳為 5 質量%～50 質量%，更佳為 10 質量%～30 質量%。聚合反應的溫度較佳為-20℃～150℃，更佳為 0℃～120℃，特佳為 20℃～100℃。另外，聚合反應較佳為於足以將單體實質上保持為液相的壓力下進行。此種壓力可藉由如下方法而獲得，即，利用對於聚合反應而言為惰性的氣體來對反應器內進行加壓等。藉由此種聚合反應，可獲得具有活性聚合末端的共軛二烯系聚合物。

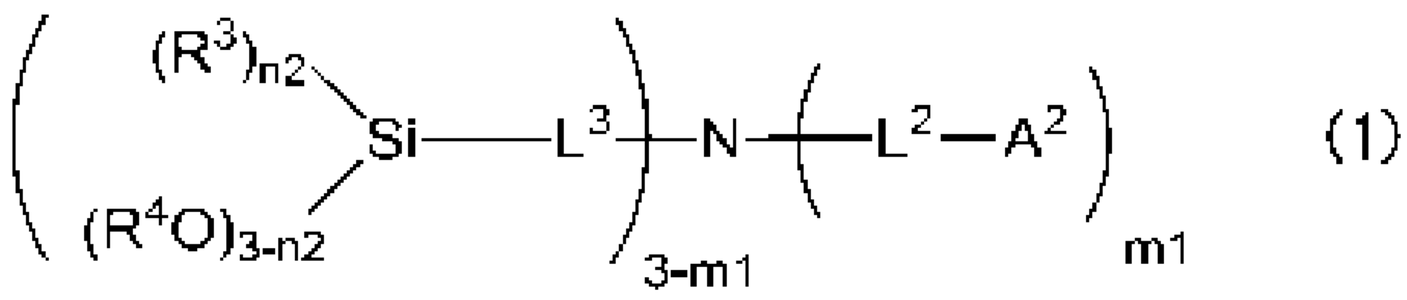
【0057】 具有活性聚合末端的共軛二烯系聚合物中，源自共軛二烯化合物的結構單元中的乙烯基鍵含量較佳為 30 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 33 莫耳%～62 莫耳%，特佳為 35 莫耳%～60 莫耳%。若乙烯基鍵含量未滿 30 莫耳%，則存在抓地特性變得過低的傾向，若超過 65 莫耳%，則存在所獲得的交聯聚合物的耐磨耗性容易惡化的傾向。再者，於本說明書中，「乙烯基鍵含量」是表示共

軛二烯系聚合物中，相對於源自共軛二烯化合物的所有結構單元而言的具有乙烯基鍵的結構單元的含有比例的值，且是藉由 ^{1}H-NMR 而測定的值。

【0058】 ＜改質步驟＞

其次，關於藉由所述聚合反應而獲得的共軛二烯系聚合物，使該聚合物的活性聚合末端與下述通式（1）～通式（3）所表示的化合物（特定改質劑）反應。藉由經過如此步驟，可獲得由特定改質劑進行了末端改質的（A）共軛二烯系聚合物。此種由特定改質劑進行了末端改質的（A）共軛二烯系聚合物於末端改質部位與填料的相互作用變強，所以濕地抓地性及低遲滯損耗性提高，另外藉由亞胺所具有的分支特性，加工性、填料的分散性亦提高。

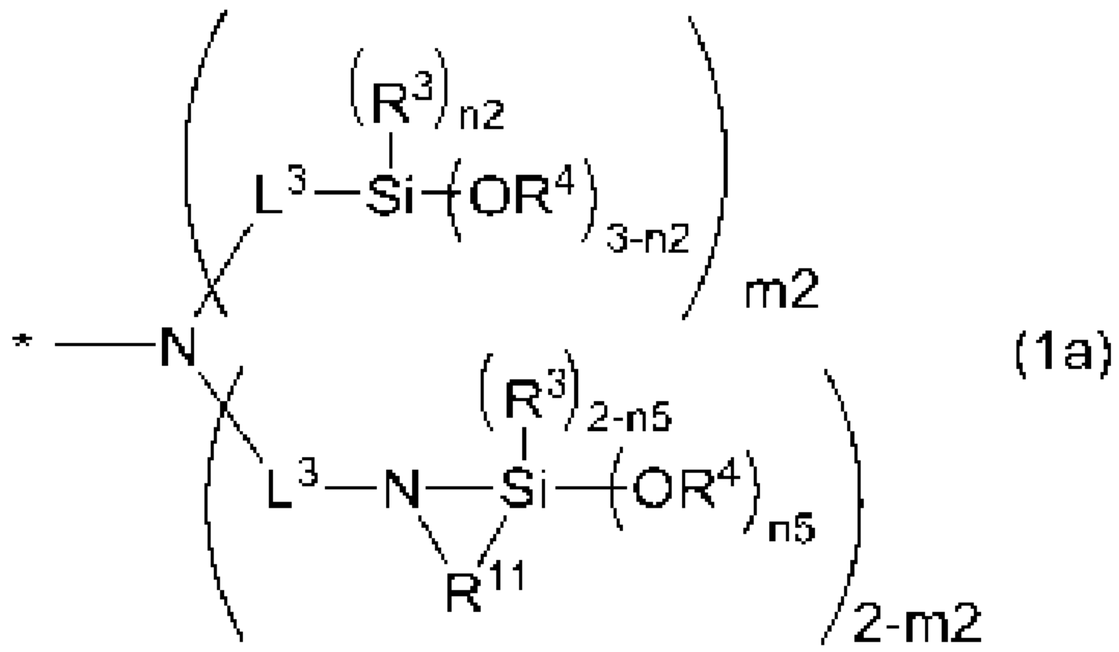
【0059】 [化 11]



（式（1）中，A^2 為亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、藉由硫醚或聚硫醚與 L^2 鍵結的一價基，或者表示經保護的一級胺基、經保護的二級胺基、三級胺基、腈基、吡啶基、(硫代)環氧基、(硫代)異氰酸酯基、(硫代)甲醯基、(硫代)羧酸酯、(硫代)羧酸酯的金屬鹽、羧酸鹵素化合物、咪唑基、下述式（1a）所表

示的基或下述式（1b）所表示的基，L^2 及 L^3 分別獨立地表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，R^3 及 R^4 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n2 為 0～3，m1 為 0 或 1）

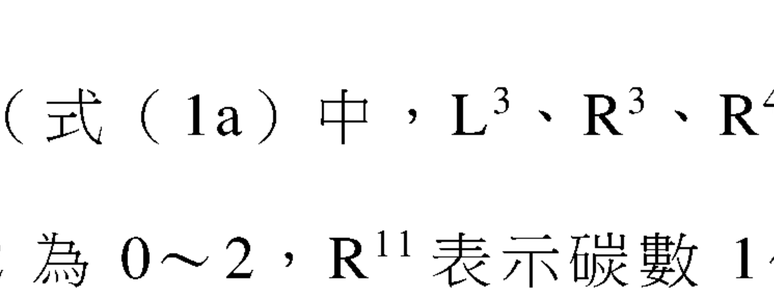
【0060】 [化 12]



(1a)

（式（1a）中，L^3、R^3、R^4 及 n2 與式（1）相同，n5 為 1 或 2，m2 為 0～2，R^{11} 表示碳數 1～20 的烷二基，多個 L^3 可分別相同亦可不同，*表示與 L^2 進行鍵結的部位）

【0061】 [化 13]



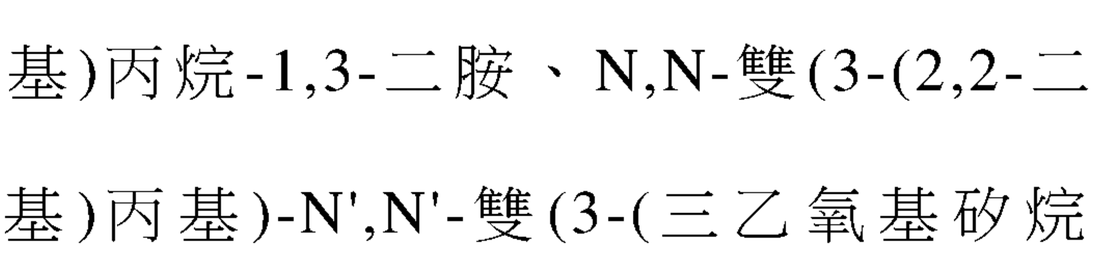
(1b)

（式（1b）中，R^3 及 R^4 與式（1）相同，n5 及 R^{11} 與式（1a）相同，*表示與 L^2 進行鍵結的部位）

【0062】 於所述式(1)中，作為 L^2 及 L^3 的碳數 1～20 的伸烴基，可列舉碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷二基、碳數 3～20 的伸環烷基、碳數 6～20 的伸芳基等。於所述式（1）中，作為 R^3 及 R^4 的碳數 1～4 的烴基，可列舉碳數 1～4 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3～4 的環烷基。

【0063】 作為所述通式(1)所表示的化合物的具體例，可列舉：N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺、N,N-雙(三甲氧基矽烷基)胺基丙基甲基二乙基矽烷、N,N,N-三(三乙氧基矽烷基丙基)胺、N,N,N',N'-四(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1,3-二胺基丙烷、N-(3-(2,2-二乙氧基-1,2-氮矽雜環戊烷-1-基)丙基)-N,N',N'-三(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)丙烷-1,3-二胺、N,N-雙(3-(2,2-二乙氧基-1,2-氮矽雜環戊烷-1-基)丙基)-N',N'-雙(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)丙烷-1,3-二胺、3-(2,2-二乙氧基-1,2-氮矽雜環戊烷-1-基)-N,N-雙(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)丙烷-1-胺等。

【0064】 [化 14]



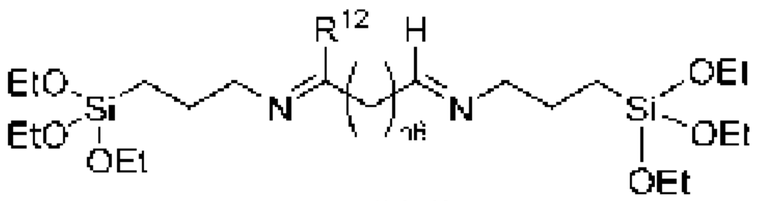
（式（2）中，A^3 分別獨立地表示亞胺基、醯胺基、(硫代)

羰基、(硫代)羰氧基、二級胺基或三級胺基，Z 表示含氮原子或不含氮原子的碳數 1～20 的 t 價基，L^4 表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，L^5 表示碳數 1～20 的伸烴基，R^5 及 R^6 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n3 為 0 或 1，t 為 2 或 3）

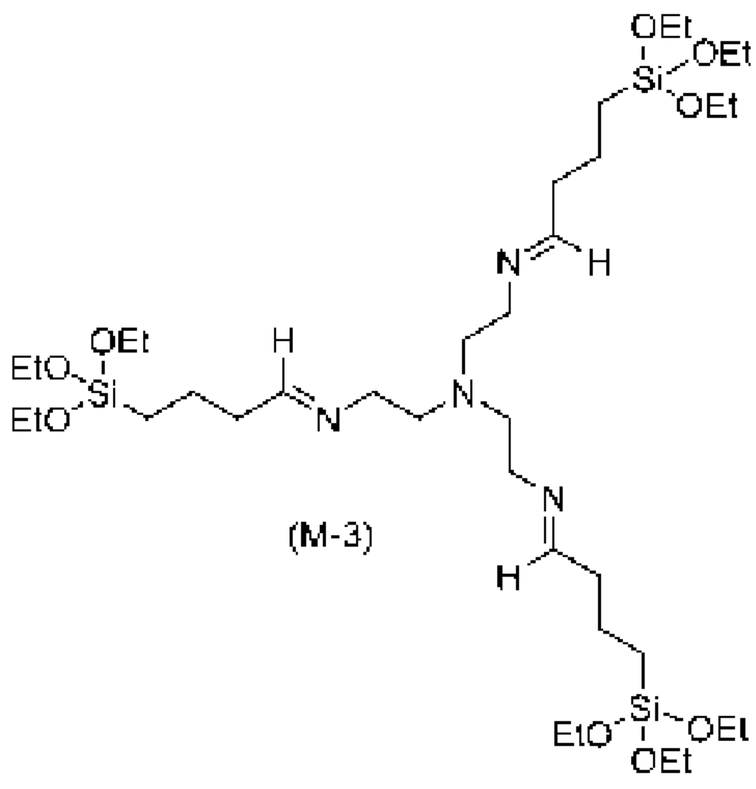
【0065】 在所述式（2）中，Z 是可含有氮原子的碳數 1～20 的 2 價或 3 價的基，但較佳為含有氮原子。在所述式（2）中，作為 L^4 的碳數 1～20 的伸烴基及 L^5 的碳數 1～20 的伸烴基，可列舉出碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷二基、碳數 3～20 的伸環烷基、碳數 6～20 的伸芳基等。於所述式（2）中，作為 R^5 及 R^6 的碳數 1～4 的烴基，可列舉碳數 1～4 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3～4 的環烷基。

【0066】 作為所述式（2）所表示的化合物的具體例，可列舉下述式（M-1）～（M-4）所表示的化合物等。

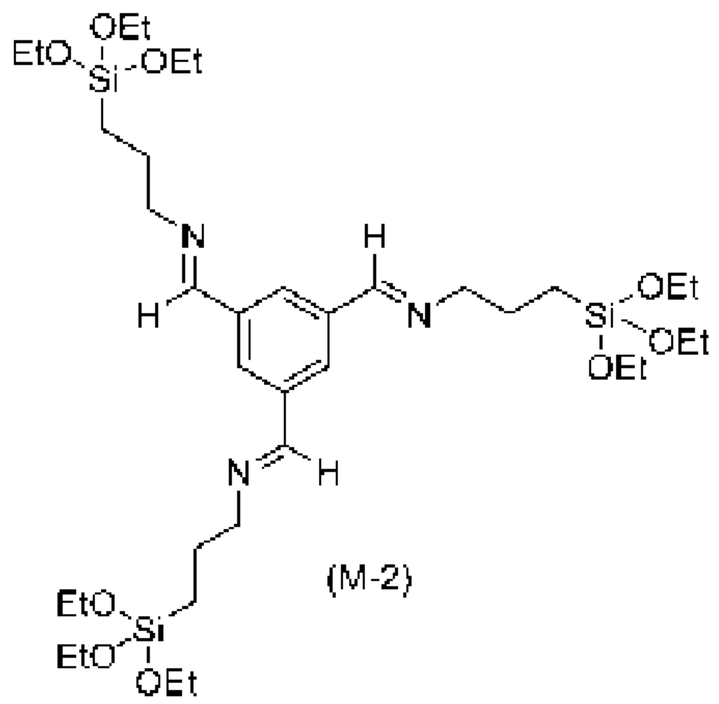
【0067】 [化 15]



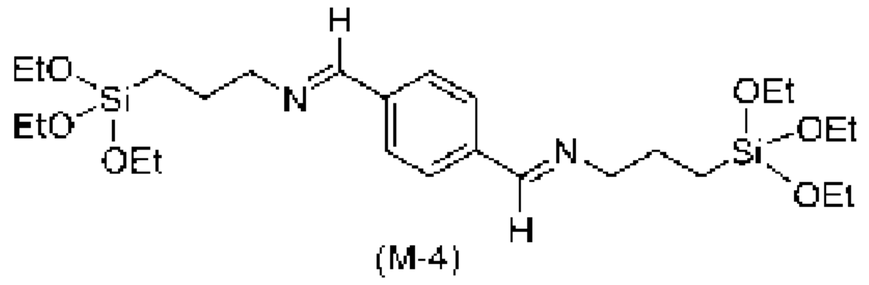
(M-1)



(M-3)



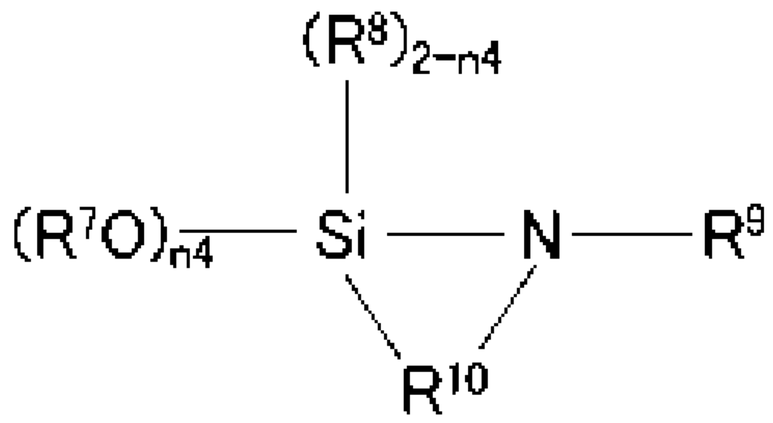
(M-2)



(M-4)

所述式（M-1）中，R^{12} 表示氫原子、或碳數 1～20 的烷基，n6 表示 1～10 的整數。

【0068】 [化 16]



(3)

（式（3）中，R^7 及 R^8 分別獨立地表示碳數 1～20 的烴基，R^9 為碳數 1～20 的烴基、烷基所具有的氫原子及-CH_2-中的至少一個經包含選自由矽、氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的基取代的碳數 1～20 的取代烷基，或者表示包含選自由氮、

磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的碳數 6～20 的芳香族基，R^{10} 表示碳數 1～20 的烷二基；n4 為 1 或 2）。

【0069】 於所述式（3）中，作為 R^7 及 R^8 的碳酸 1～20 的烴基，可列舉碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3～20 的環烷基、碳數 6～20 的芳基等。

【0070】 作為所述通式（3）所表示的化合物的具體例，可列舉 N-苯基-2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷等。

【0071】 再者，於具有活性聚合末端的共軛二烯系聚合物的改質反應時，可單獨使用特定改質劑，亦可與特定改質劑一併使用特定改質劑以外的改質劑（以下，亦稱為「其他改質劑」）。其他改質劑只要為具有與填料進行相互作用的官能基，且可與聚合物的活性聚合末端反應的化合物，則並無特別限定。

【0072】 所述改質反應例如可以溶液反應的形式來進行。該溶液反應可使用包含聚合反應結束後的未反應單體的溶液來進行，亦可將該溶液中所含的共軛二烯系聚合物分離，並溶解於環己烷等適當的溶媒後進行。另外，改質反應亦可使用分批式及連續式中的任一種來進行。此時，改質劑的添加方法並無特別限制，可列舉：一次性添加的方法、分開地添加的方法、連續地添加的方法等。

【0073】 相對於聚合起始劑所具有的參與聚合反應的金屬原子 1

莫耳，特定改質劑的使用比例（於使用兩種以上的情況下為其合計量）較佳為設為 0.2 莫耳以上，更佳為設為 0.4 莫耳以上。藉由設為 0.2 莫耳以上，可充分地進行藉由特定改質劑引起的聚合物末端的改質反應，從而可充分地強化末端改質部位處與填料的相互作用。另外，就減少改質反應後的溶液中的未反應物的方面而言，相對於聚合起始劑所具有的參與聚合反應的金屬原子 1 莫耳，特定改質劑的使用比例的上限值較佳為設為未滿 1.5 莫耳，更佳為設為未滿 1.2 莫耳。

【0074】 再者，於改質反應時，併用特定改質劑與其他改質劑的情況下，就充分地進行共軛二烯系聚合物與特定改質劑的反應的觀點而言，相對於特定改質劑與其他改質劑的合計的使用比例，其他改質劑的使用比例較佳為設為 30 莫耳%以下，更佳為設為 20 莫耳%以下，特佳為設為 10 莫耳%以下。

【0075】 改質反應的溫度通常與聚合反應的溫度相同，較佳為設為-20℃～150℃，更佳為設為 0℃～120℃，特佳為設為 20℃～100℃。若改質反應的溫度低，則存在改質後的共軛二烯系聚合物的黏度上升的傾向。另一方面，若改質反應的溫度高，則聚合物的活性末端容易失活。改質反應的反應時間較佳為 1 分鐘～5 小時，更佳為 2 分鐘～1 小時。

【0076】 為了將反應溶液中所含的（A）共軛二烯系聚合物分離，例如可藉由蒸汽汽提（steam stripping）等公知的脫溶媒方法及熱處理等乾燥的操作來進行。所獲得的（A）共軛二烯系聚合物亦可

視需要添加增量油等來調整孟納黏度。藉由該處理，可改良加工性。作為增量油，例如可列舉芳香油(aroma oil)、環烷油(naphthenic oil)、石蠟油（ paraffin oil）等。增量油的調配量根據聚合中使用的單體等適當設定即可，例如相對於共軛二烯系聚合物 100 質量份，為 10 質量份～50 質量份。

【0077】 以所述方式可獲得（A）共軛二烯系聚合物。根據（A）共軛二烯系聚合物，可提高與填料的相容性，從而可獲得加工性及填料的分散性得到改善的聚合物組成物。藉由使用含有此種(A）共軛二烯系聚合物的聚合物組成物，能夠獲得在汽車輪胎等用途中要求的低遲滯損耗性以及濕地抓地性優異的輪胎（交聯聚合物）。

【0078】 （A）共軛二烯系聚合物較佳為於該聚合物的至少單末端具有源自所述通式（1）～（3）中的任一化合物的結構。藉由使（A）共軛二烯系聚合物具有此種結構，例如於應用於輪胎用途的情況下，碳黑或二氧化矽等填料的分散性得到進一步改善，就於低遲滯損耗性及濕地抓地性方面，起到更高的改善效果的方面而言較佳。

【0079】 （A）共軛二烯系聚合物的藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定的聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)較佳為 100,000～2,000,000。若 Mw 小於 100,000，則於所獲得的聚合物組成物的交聯聚合物中，存在低遲滯損耗性及耐磨耗性容易下降的傾向，若大於 2,000,000，則存在聚合物組

成物的加工性容易下降的傾向。所獲得的（A）共軛二烯系聚合物的重量平均分子量（Mw）更佳為 150,000～1,500,000，進而佳為 200,000～1,000,000。

【0080】 （A）共軛二烯系聚合物的分子量分佈，即，重量平均分子量（Mw）與數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn）較佳為 1.5～3.0，更佳為 1.5～2.5，特佳為 1.5～2.2。若（A）共軛二烯系聚合物的分子量分佈處於所述範圍，則容易獲得更優異的低遲滯損耗性、耐磨耗性、濕地抓地性能及機械特性。

【0081】 1.1.2.（B）鹼性化合物

（B）鹼性化合物為酸解離常數（pKa）為 8.0 以上的化合物。藉由將（A）共軛二烯系聚合物與（B）鹼性化合物一起混煉，可縮短混煉時間。認為其原因在於，藉由存在（B）鹼性化合物，而促進（A）共軛二烯系聚合物的官能基彼此的締合狀態的解除。另外，於後述的第二步驟中，容易促進（A）共軛二烯系聚合物與交聯劑的鍵結。

【0082】 作為（B）鹼性化合物，適宜使用胺化合物。作為此種胺化合物的具體例，可列舉：吡咯（pKa=23.0）、吲哚（pKa=21.0）、咔唑（pKa=19.9）、吡唑（pKa=19.8）、咪唑（pKa=14.4）、胍（pKa=13.7）、1,1,3,3-四甲基胍（pKa=13.6）、哌啶（pKa=11.2）、喹啶（quinuclidine）（pKa=11.0）、環己基胺（pKa=10.6）、1,3-二苯基胍（pKa=10.1）、哌嗪（pKa=9.8）、1,2,3-三唑（pKa=9.3）、嘌呤（pKa=8.9）、三伸乙基二胺（pKa=8.8）、嗎啉（pKa=8.4）、

及該些的衍生物。在該些胺化合物中，就容易促進（A）共軛二烯系聚合物與交聯劑的鍵結的方面而言，較佳使用胍、1,3-二苯基胍、1,1,3,3-四甲基胍等胍系化合物。

【0083】 另外，作為（B）鹼性化合物，亦適宜使用具有長鏈烷基或長鏈烯基的脂肪族胺化合物。作為具有長鏈烷基或長鏈烯基的脂肪族胺化合物的例子，可列舉具有由 R^1-NH_2、R^1-$N(CH_3)_2$、或者 R^1-$NH(CH_2)_xNH_2$ 所表示的化學結構（R^1 為碳數 10 以上且 24 以下的烷基或碳數 10 以上且 24 以下的烯基、x 為碳數 1 以上且 5 以下的整數）的化合物及其乙酸鹽。具體而言，可列舉 1-胺基十一烷、硬脂基胺、二甲基硬脂基胺、月桂基胺、二甲基月桂基胺、油基胺、二甲基辛基胺、牛脂丙烯二胺、硬脂基胺乙酸酯及該些的乙酸鹽等。該些具有長鏈烷基或長鏈烯基的脂肪族胺化合物可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。該些中，就原料的獲得容易性及操作性的觀點而言，較佳為硬脂基胺（pKa=10.6）。

【0084】 （B）鹼性化合物亦可為於第一步驟中，藉由多個化合物、具體而言為用以生成鹼性化合物的化合物（生成用化合物）的多個與（A）共軛二烯系聚合物一併進行混煉而生成者。此處，於第一步驟中，供至第一步驟的（B）鹼性化合物可為其全部由多個生成用化合物所生成者，另外亦可為其一部分由多個生成用化合物所生成者。

【0085】 作為多個生成用化合物，適宜使用次磺醯胺系化合物與噻唑系化合物的組合。例如藉由將作為多個生成用化合物的次磺

醯胺系化合物與噻唑系化合物添加至包含（A）共軛二烯系聚合物的組成物中，於規定條件下進行混煉而生成二硫化物化合物與胺化合物。而且，生成的胺化合物作為鹼性化合物而與（A）共軛二烯系聚合物混煉。

【0086】 作為構成生成用化合物的磺醯胺系化合物，可列舉：N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺（N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide，CBS）、N-(第三丁基)-2-苯并噻唑次磺醯胺（N-(tert-butyl)-2-benzothiazole sulfenamide，TBBS）、N-嗎啉基-2-苯并噻唑次磺醯胺（N-morpholino-2-benzothiazole sulfenamide，MBS）等。該些化合物可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。

【0087】 另外，作為構成生成用化合物的噻唑系化合物，可列舉2-巰基苯并噻唑（2-mercaptobenzothiazole，MBT）等。

【0088】 作為次磺醯胺系化合物與噻唑系化合物的組合，就獲得容易性、生成的鹼性化合物的穩定性而言，較佳為生成環己基胺（pKa=10.6）的N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺（CBS）與2-巰基苯并噻唑（MBT）的組合。

【0089】 （B）鹼性化合物的使用比例相對於聚合物成分100質量份而較佳為0.5質量份～10質量份，更佳為0.8質量份～8質量份，特佳為1質量份～5質量份。若（B）鹼性化合物的使用比例處於所述範圍內時，可對由獲得的聚合物組成物形成的交聯聚合物賦予充分的機械強度及耐磨耗性。

【0090】 1.1.3.其他成分

於第一步驟中，除了作為必須成分的（A）共軛二烯系聚合物及（B）鹼性化合物以外，根據需要，亦可進而添加任意成分來混煉。

【0091】 在聚合物成分中，除作為必須成分的（A）共軛二烯系聚合物以外的任意成分例如可包含：天然橡膠、丁二烯橡膠、丁基橡膠、合成異戊二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚橡膠、乙烯-α-烯烴共聚橡膠、乙烯-α-烯烴-二烯共聚橡膠、丙烯腈-丁二烯共聚橡膠、氯丁二烯橡膠及鹵化丁基橡膠、以及該些的混合物等其他聚合物成分。其中，自在得到的交聯聚合物（輪胎）中能夠在維持耐磨耗性的同時，更好地實現低遲滯損耗性與濕地抓地性的平衡的理由出發，較佳為含有天然橡膠或丁二烯橡膠。聚合物成分100 質量份中，其他聚合物成分的使用比例較佳為 10 質量%～45 質量%。

【0092】 作為聚合物成分以外的任意成分，例如可舉出二氧化矽或碳黑等填料、矽烷偶合劑、增量油、防老化劑等。

【0093】 ＜二氧化矽＞

作為二氧化矽，可列舉：濕式二氧化矽（含水矽酸）、乾式二氧化矽（矽酸酐）、矽酸鈣、矽酸鋁等。於該些中，較佳為濕式二氧化矽。

【0094】 相對於聚合物成分 100 質量份，二氧化矽的使用比例較佳為 10 質量份～200 質量份，更佳為 20 質量份～130 質量份，特佳為 25 質量份～110 質量份。二氧化矽的含有比例在上述範圍時，

能夠使獲得的交聯聚合物（輪胎）的低遲滯損耗性以及濕地抓地性高度均衡地優異。

【0095】 ＜矽烷偶合劑＞

作為矽烷偶合劑，例如可列舉：雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)三硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)四硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)四硫醚、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；3-三甲氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫醚、2-三乙氧基矽烷基乙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚、雙(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)四硫醚、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、二甲氧基甲基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫醚、二甲氧基甲基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚、3-辛醯基硫代-1-丙基三乙氧基矽烷等。該些化合物可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。另外，該些中，就增強性改善效果等觀點而言，較佳為雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)三硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚。

【0096】 相對於二氧化矽 100 質量份，矽烷偶合劑的使用比例較

佳為 0.5 質量份～20 質量份。若矽烷偶合劑的使用比例處於所述範圍，則可對由聚合物組成物所形成的交聯聚合物賦予充分的增強性及耐破壞特性，從而可提高交聯聚合物的耐磨耗性。

【0097】 ＜碳黑＞

作為碳黑，可使用一般用作填料的碳黑。作為碳黑的具體例，例如可列舉通用爐黑（general purpose furnace black，GPF）、快擠出爐黑（fast extruding furnace black，FEF）、高耐磨爐黑（high abrasion furnace black，HAF）、中超耐磨爐黑（intermediate super abrasion furnace black，ISAF）、超耐磨爐黑（super abrasion furnace black，SAF）等。該些中，較佳為 ISAF、SAF、HAF，更佳為 ISAF。

【0098】 相對於聚合物成分 100 質量份，碳黑的使用比例較佳為 0.5 質量份～100 質量份，更佳為 1 質量份～50 質量份。

【0099】 ＜增量油＞

作為增量油，例如可列舉芳香油（aroma oil）、環烷油（naphthenic oil）、石蠟油（paraffin oil）等。相對於聚合物成分 100 質量份，增量油的使用比例較佳為 0 質量份～50 質量份。

【0100】 ＜防老化劑＞

作為防老化劑，例如可列舉 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺、N-苯基-N'-異丙基-對苯二胺等。相對於聚合物成分 100 質量份，防老化劑的使用比例較佳為 0.5 質量份～5 質量份。

【0101】 1.2.第二步驟

第二步驟是於所述第一步驟中獲得的混煉物中至少添加交聯

劑，將該混煉物與交聯劑混煉，獲得含有（A）共軛二烯系聚合物與（B）鹼性化合物及交聯劑的混煉物、即聚合物組成物的步驟。

【0102】 於該第二步驟中，較佳為與第一步驟中獲得的混煉物及交聯劑一併而混煉酸性化合物。

【0103】 另外，於第二步驟中，視需要亦一併混煉硫化助劑或硫化促進劑（於（B）鹼性化合物或生成用化合物為具有硫化促進效果者的情況下，與該（B）鹼性化合物及生成用化合物以外的化合物相關的硫化促進劑）。此處，於第一步驟中使用具有硫化促進效果者作為生成用化合物的情況下，較佳為於第二步驟中不使用硫化促進劑。

【0104】 而且，於第二步驟中，通常藉由將供至該第二步驟的所有成分（具體而言為第一步驟中獲得的混煉物、交聯劑、以及視需要供給的酸性化合物及硫化助劑或硫化促進劑等其他成分）共同混煉的方法來獲得聚合物組成物。

【0105】 藉由於第二步驟中供給酸性化合物，所獲得的聚合物組成物的加工性更優異，另外，由聚合物組成物所形成的交聯聚合物具有更優異的低遲滯損耗性。進而，於聚合物組成物含有填料（具體而言為二氧化矽及碳黑）的情況下，可使填料的分散性更良好。

【0106】 於第二步驟中，可使用第一步驟中使用的混煉機。另外，於第二步驟中，混煉溫度設為 30℃～130℃，較佳為 50℃～110℃。於第二步驟的混煉溫度為 130℃以上的情況下，有所獲得

的聚合物組成物的加工性變差之虞。

【0107】 以下，對第二步驟中所使用的各成分加以詳細說明。

【0108】 ＜交聯劑＞

作為交聯劑，可列舉硫、鹵化硫、有機過氧化物、醌二肟類、有機多元胺化合物、具有羥甲基的烷基苯酚樹脂等硫化劑。該些中，通常使用硫作為交聯劑。

【0109】 相對於聚合物成分 100 質量份，交聯劑的使用比例較佳為 0.1 質量份～10 質量份，更佳為 0.5 質量份～5 質量份。當交聯劑的使用比例處於所述範圍內時，可抑制在混煉中進行交聯，並且所獲得的交聯聚合物的物性變得良好。於使用以上所述的硫化劑作為交聯劑的情況下，可併用硫化促進劑。

【0110】 ＜酸性化合物＞

作為酸性化合物，適宜使用碳數 12～24 的飽和脂肪酸及該些的金屬鹽。作為酸性化合物的具體例，可列舉：月桂酸、十三酸、肉豆蔻酸、十五酸、棕櫚酸、十七酸、硬脂酸、十九酸、花生酸、二十一酸、二十二酸、二十三酸、二十四酸、及該些飽和脂肪酸的鈣鹽、鋅鹽等。該些酸性化合物可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。該些中，較佳為硬脂酸。相對於聚合物成分 100 質量份，酸性化合物的使用比例較佳為 0.3 質量份～15 質量份。

【0111】 ＜硫化助劑＞

作為硫化助劑，例如可列舉氧化鋅等。相對於聚合物成分 100 質量份，硫化助劑的使用比例較佳為 1 質量份～5 質量份。

【0112】 ＜硫化促進劑＞

作為硫化促進劑，可列舉：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、黃原酸酯系等的化合物。作為硫化促進劑的較佳具體例，可列舉 N-環己基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide，CBS）、N-四-丁基-2-苯并噻唑基次磺醯胺（TBBS）等次磺醯胺系硫化促進劑。硫化促進劑的使用比例是考慮鹼性化合物的種類及使用比例而適當確定，相對於聚合物成分 100 質量份，較佳為 0.5 質量份～5 質量份。

【0113】 1.3.作用效果

藉由如上所述的本實施方式的製造方法而獲得的聚合物組成物為未硫化的聚合物組成物，且為藉由進行例如硫化等交聯處理而形成交聯聚合物者。

【0114】 而且，於本實施方式的聚合物組成物的製造方法中，將（B）鹼性化合物與（A）共軛二烯系聚合物一起混煉，並將所獲得的混煉物與交聯劑混煉。因此，即便為作為聚合物成分而調配（A）共軛二烯系聚合物者，亦可維持（A）共軛二烯系聚合物所具有的優異的低油耗性能，並且可提升加工性。另外，於所獲得的聚合物組成物含有填料的情況下，可使該填料的分散性提高。

【0115】 因此，根據本實施方式的聚合物組成物的製造方法，可獲得加工性優異、並且於含有填料的情況下使該填料分散性良好的、含有（A）共軛二烯系聚合物的聚合物組成物。

【0116】 此種本實施方式的聚合物組成物的製造方法的效果在共軛二烯系聚合物是活性聚合末端與上述通式（1）～通式（3）中任一個表示的化合物的反應生成物的情況下顯著。

【0117】 1.4.用途

由藉由本實施方式的製造方法而獲得的聚合物組成物所形成的交聯聚合物適宜用作輪胎，具體而言為輪胎的胎面。對於如此獲得的輪胎而言，胎面可獲得高強度，另外胎面可獲得所期望的形狀，因而可獲得優異的性能。另外，所述交聯聚合物亦可用作胎面以外的輪胎構件、防震橡膠、防舷材、帶、軟管及其他工業品等。

【0118】 2.實施例

以下，對本發明的具體實施例進行說明，但本發明並不限定於該些實施例。再者，下述製造例、實施例及比較例中的「%」只要無特別說明則為質量基準。

【0119】 2.1.（A）共軛二烯系聚合物的製造例及其物性測定

＜製造例 1＞

在經氮氣置換的內容積 5 升的高壓釜反應器中，添加環己烷 2500 g、作為乙烯基含量調整劑（無規化劑（randomizer））的四氫呋喃 50 g、以及作為單體的苯乙烯 125 g 及 1,3-丁二烯 365 g。將反應器的內含物的溫度調整為 10℃後，添加正丁基鋰 5.20 mmol 作為聚合起始劑而開始聚合。聚合是在隔熱條件下實施，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻（自聚合開始起經過 25 分鐘後），歷時 1 分鐘追加 1,3-丁二烯 10 g，其後，作為改質劑添加 N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺 1.15 mmol，並進行 15 分鐘反應。此處，於即將加入改質劑之前，進行用以測定改質前的聚合物的重量平均分子量的採樣。

於所獲得的包含改質共軛二烯系共聚物的聚合物溶液中，作為抗老化劑添加 2,6-二-第三丁基對甲酚 4.40 g。繼而，藉由蒸汽汽提而進行脫溶媒，並藉由利用經調溫為 110℃的熱輥進行乾燥而獲得改質共軛二烯系共聚物（以下，亦稱為「SBR-1」）。

【0120】 ＜製造例 2＞

在製造例 1 中，代替 N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺，而添加 0.767 mmol 的三(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺，除此之外，進行同樣的操作，獲得了改質共軛二烯系共聚物（以下，亦稱為「SBR-2」）。

【0121】 ＜製造例 3＞

在製造例 1 中，代替 N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺，而添加 0.575 mmol 的 N,N,N',N'-四(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1,3-二胺基丙烷，除此之外，進行同樣的操作，獲得了改質共軛二烯系共聚物（以下，亦稱為「SBR-3」）。

【0122】 ＜製造例 4＞

在製造例 1 中，代替 N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺，而添加 0.767 mmol 的 3-(2,2-二乙氧基-1,2-氮矽雜環

戊烷-1-基)-N,N-雙(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)丙烷-1-胺，除此之外，進行同樣的操作，獲得了改質共軛二烯系共聚物（以下，亦稱為「SBR-4」）。

【0123】 ＜製造例 5＞

在製造例 1 中，代替 N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺，而添加 2.30 mmol 的二甲基二乙氧基矽烷，除此之外，進行同樣的操作，獲得了共軛二烯系共聚物（以下，亦稱為「SBR-5」）。

【0124】 ＜鍵結苯乙烯含量（源自苯乙烯的結構單元的含有比例）＞

藉由 500 MHz 的 ^{1}H-NMR 而求出。

【0125】 ＜乙烯基含量＞

藉由 500 MHz 的 ^{1}H-NMR 而求出。

【0126】 ＜改質前的重量平均分子量（Mw）的測定＞

根據與使用凝膠滲透層析儀（Gel Permeation Chromatograph，GPC）（東曹（Tosoh）公司製造的「HLC-8120」），於下述 GPC 條件下獲得的 GPC 曲線的最大峰值的頂點相當的保持時間，算出聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）。

（GPC 條件）

管柱：商品名「GMHXL」（東曹（Tosoh）公司製造）2 根

管柱溫度：40℃

移動相：四氫呋喃

流速：1.0 ml/分鐘

樣品濃度：10 mg/20 ml

【0127】 ＜孟納黏度＞

依據日本工業標準（Japanese industrial standard，JIS）K6300-1，使用 L 轉子，在預熱 1 分鐘，轉子作動時間 4 分鐘、溫度 100℃的條件下求出。

【0128】 對於所獲得的共軛二烯系聚合物 SBR-1～SBR-5，將聚合配方示於下表 1，另外將物性示於下表 2。

【0129】 [表 1]

聚合配方			製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
共軛二烯系聚合物的種類			SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR－4	SBR-5
溶媒	環己烷	（g）	2500	2500	2500	2500	2500
乙烯基含量調整劑	四氫呋喃	（g）	50	50	50	50	50
單體	苯乙烯	（g）	125	125	125	125	125
	1,3-丁二烯	（g）	365	365	365	365	365
	追添丁二烯	（g）	10	10	10	10	10
聚合起始劑	正丁基鋰	（mmol）	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
改質劑	N-(3-咪唑基丙基)-N,N-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺	（mmol）	1.15	-	-	-	-
	三(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺	（mmol）	-	0.767	-	-	-
	N,N,N',N'-四(3-三乙氧基矽烷基)-1,3-二胺基丙烷	（mmol）	-	-	0.575	-	-
	3-(2,2-二乙氧基-1,2-氮矽雜環戊烷-1-基)-N,N-雙(3-(三乙氧基矽烷基)丙基)丙烷-1-胺	（mmol）	-	-	-	0.767	-
	二甲基二乙氧基硅烷	（mmol）	-	-	-	-	2.30
防老化劑	2,6-二-第三丁基對甲酚	（g）	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40

【0130】 [表 2]

共軛二烯系聚合物的種類	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
鍵結苯乙烯含量（%）	25	25	25	25	25
乙烯基含量（%）	58	57	58	57	58
改質前的重量平均分子量（Mw）（萬）	21	20	20	21	20
孟納黏度（ML_{1+4}，100℃）	50	85	78	75	10

【0131】 2.2.實施例 1～實施例 3、實施例 5～實施例 8、及比較例 1～比較例 6

藉由下述表 3 所示的調配配方而對各成分進行調配，並對該些進行混練，藉此製造聚合物組成物。混練是藉由以下的方法來進行。

【0132】 使用附帶溫度控制裝置的磨塑機（plastomill）（內容量：250 mL），作為第一步驟（第一階段的混練），於轉速為 60 rpm、混煉時間為 4 分鐘的條件下，將依照下表 3 所調配的各成分、即應供至第一步驟的所有成分共同進行混練。

【0133】 繼而，作為第二步驟（第二階段的混練），將所述第一步驟中獲得的混煉物冷卻至室溫後，於附帶溫度控制裝置的磨塑機中依照下表 3 來調配應供給至第二步驟的各成分，於轉速為 60 rpm、混煉時間為 1.5 分鐘的條件下進行混煉，藉此獲得各聚合物組成物。

【0134】 其次，將所獲得的各聚合物組成物成型，於 160℃下利用硫化壓製進行規定時間的硫化成型，藉此而獲得供於下述評價試驗的具有規定形狀的各交聯聚合物。

【0135】 2.3.實施例 4

藉由下表 3 所示的調配配方而對各成分進行調配，並對該些進行混練，藉此製造聚合物組成物。混練是藉由以下的方法來進行。

【0136】 使用附帶溫度控制裝置的磨塑機（內容量：250 mL），作為第一步驟（第一階段的混練），於轉速為 60 rpm、混煉時間為 2 分鐘的條件下，將依照下表 3 所調配的除矽烷偶合劑以外的各成分混煉後，添加調配矽烷偶合劑，於轉速為 60 rpm、混煉時間為 2 分鐘的條件下進一步進行混練。

【0137】 繼而，作為第二步驟（第二階段的混練），將所述第一步驟中獲得的混煉物冷卻至室溫後，於附帶溫度控制裝置的磨塑機中依照下表 3 來調配應供給至第二步驟的各成分，於轉速為 60 rpm、混煉時間為 1.5 分鐘的條件下進行混煉，藉此獲得各聚合物組成物。

【0138】 其次，將所獲得的各聚合物組成物成型，於 160℃下利用硫化壓製進行規定時間的硫化成型，藉此而獲得供於下述評價試驗的具有規定形狀的各交聯聚合物。

【0139】 2.4.評價方法

對於上述獲得的各聚合物組成物及各交聯聚合物，進行以下評價試驗。將結果示於下表 3 中。

【0140】 ＜加工性評價試驗＞

將上述獲得的硫化前的、第一步驟（第一階段的混煉）中獲

得的混煉物及第二步驟（第二階段的混煉）中獲得的混煉物作為測定試樣，對各測定試樣測定孟納黏度（ML_{1+4}，100℃）。下表 3 中，以比較例 1 的測定值為基準且設為 100 時的指數來表示孟納黏度（ML_{1+4}，100℃）的測定值。根據所述指數，數值越大，則表示加工性越良好。

【0141】 ＜低遲滯損耗性能（60℃ tanδ）＞

將上述獲得的交聯聚合物作為測定試樣，使用 ARES 黏彈性試驗裝置（TA 儀器公司製造），於剪切動態應變（dynamic strain）為 3.0%、角速度為 100 弧度每秒、溫度 60℃的條件下，測定 60℃ tanδ。於下表 3 中，示出將比較例 1 的測定值設為 100 時的指數，根據所述指數，數值越大，則表示低遲滯損耗性越小而越良好。

【0142】 ＜填料分散性＞

將上述獲得的交聯聚合物作為測定試樣，使用 ARES 黏彈性試驗裝置（TA 儀器公司製造），於角速度為 100 弧度每秒、50℃的條件下，測定剪切動態應變 0.1%下的彈性係數與剪切動態應變 10.0%下的彈性係數的彈性係數差 ΔG'。於下表 3 中，以將比較例 1 的測定值設為 100 時的指數來表示彈性係數差 ΔG'的測定值。根據所述指數，數值越大，則表示填料的分散性越良好。

【0143】 2.5.評價結果

於下表 3 中，示出各聚合物組成物的製造中的各步驟中所使用的成分及調配比例、以及各評價結果。

【0144】 [表 3]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4※1	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
第一步驟	（A）共軛二烯系聚合物	SBR-1（質量份）	70								70					
		SBR-2（質量份）		70	70	70	70	70				70	70			
		SBR-3（質量份）							70					70		
		SBR-4（質量份）								70						
	其他的二烯系聚合物	SBR-5（質量份）													70	70
	（B）鹼性化合物	鹼性化合物 A （pKa=8.4）（質量份）	1.5	1.5	1.5	1.5				1.5						1.5
		鹼性化合物 B （pKa=10.1） （質量份）					1.5	1.5	1.5							
		鹼性化合物 C （pKa=4.6）（質量份）											1.5			
	聚丁二烯橡膠（質量份）		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	增量油（質量部）		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	二氧化矽（質量份）		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	矽烷偶合劑（質量份）		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	防老化劑（質量份）		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
第二步驟	硬脂酸（質量份）		-	-	2	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	氧化鋅（質量份）		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫化促進劑 D（質量份）		-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	-	1.5	1.5	-
	硫化促進劑 CZ（質量部）		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	硫（質量份）		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
評價試驗	第一步驟 孟納黏度（ML_{1+4}, 100℃）		112	111	123	126	115	130	132	115	100	98	102	109	130	131
	第二步驟 孟納黏度（ML_{1+4}, 100℃）		102	101	107	116	104	114	117	101	100	101	103	98	119	117
	低遲滯損耗性能（60℃tanδ）		104	105	110	112	108	113	126	104	100	97	99	105	79	81
	填料分散性(ΔG')		109	109	117	132	113	122	125	109	100	98	100	104	81	83

※1 第一步驟中，混煉 2 分鐘矽烷偶合劑以外的成分後，進一步添加矽烷偶合劑進行混煉。

【0145】 於上表 3 中，聚合物組成物的組成中的各成分的數值表示質量份。再者，上表 3 中所示的各材料分別使用了以下的商品。

·鹼性化合物 A：東京化成工業公司製造、四氫-1,4-噁嗪(嗎啉)、Pka=8.4

·鹼性化合物 B：大內新興化學工業公司製造、商品名「諾庫塞拉（Nocceler）D」、1,3-二苯基胍、pKa=10.1

·鹼性化合物 C：東京化成工業公司製造、苯胺、pKa=4.6

·聚丁二烯橡膠：JSR 公司製造、商品名「BR-01」

·增量油：日本能源（Japan Energy）公司製造、商品名「矯馬普羅賽斯（JOMO PROCESS） NC-140」

·二氧化矽：索爾維（Solvay）公司製造、商品名「ZEOSIL 1165MP」

·矽烷偶合劑：贏創（Evonik）公司製造、商品名「Si75」、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物

·防老化劑：精工化學公司製造、商品名「奧佐那(OZONONE) 6C」、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺

·硬脂酸：日油公司製造、商品名「珠形硬脂酸 山茶（Beads stearic acid camellia）」

·氧化鋅：三井金屬礦業公司製造、商品名「鋅華 1 號」

·硫化促進劑 D：大內新興化學工業公司製造、商品名「諾庫塞拉（Nocceler）D」，1,3-二苯基胍

·硫化促進劑 CZ：大內新興化學工業公司製造、商品名「諾

庫塞拉（Nocceler）CZ」，N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺

·硫：鶴見化學工業公司製造、商品名「金華印油入微粉硫」

【0146】 由上表 3 的結果確認到：根據實施例 1～實施例 8 的聚合物組成物的製造方法，可獲得加工性優異、填料的分散性亦優異的聚合物組成物，進而確認到：由該聚合物組成物所形成的交聯聚合物具有優異的低遲滯損耗特性。

【0147】 而且，如實施例 3～實施例 4、實施例 6 的聚合物組成物的製造方法般，將酸性化合物供於第二步驟、或如實施例 4 的聚合物組成物的製造方法般，後添加矽烷偶合劑，藉此確認到加工性及填料的分散性更優異，並且確認到由該聚合物組成物形成的交聯聚合物具有更優異的低遲滯損耗特性。

【0148】 本發明並不限定於所述實施方式，能夠進行各種變形。本發明包括與實施方式中所說明的構成實質上相同的構成（例如，功能、方法及結果相同的構成或者目的及效果相同的構成）。另外，本發明包括將所述實施方式中所說明的構成中並非本質的部分替換為其他構成的構成。進而，本發明亦包括起到與所述實施方式中所說明的構成相同的作用效果的構成或者可達成同一目的構成。進而，本發明亦包括對所述實施方式中所說明的構成附加公知技術而得到的構成。

【符號說明】

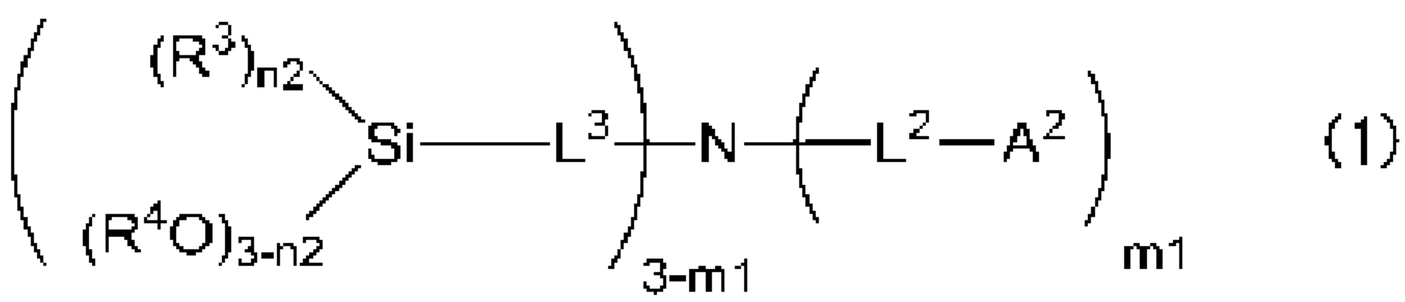
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚合物組成物的製造方法，包括：

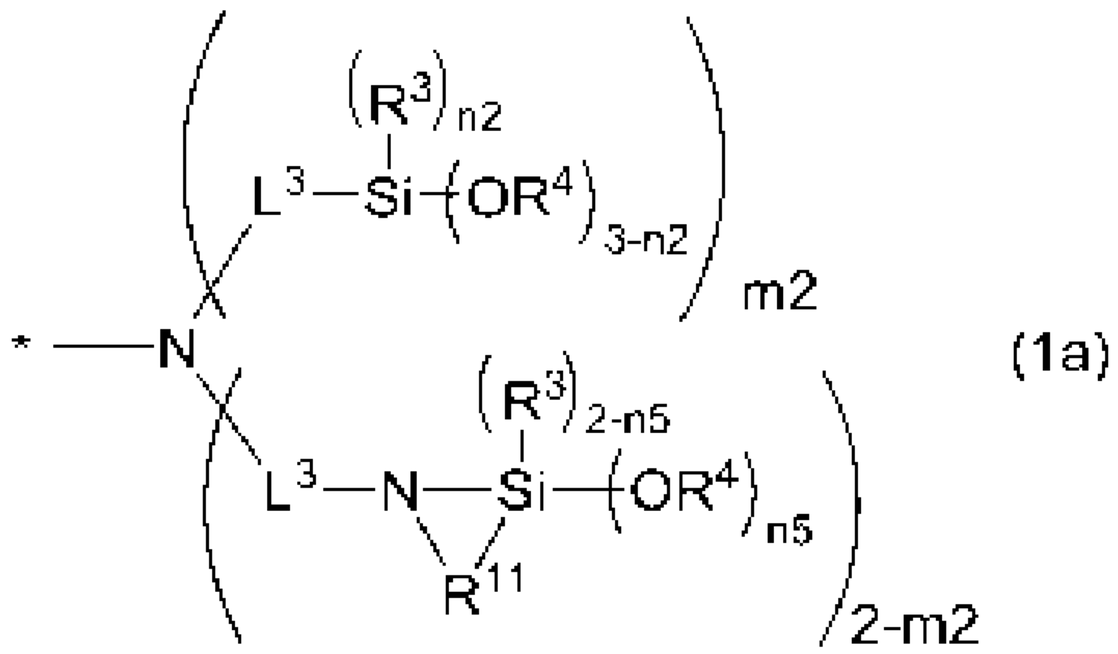
第一步驟，將（A）共軛二烯系聚合物與（B）酸解離常數為8.0以上的鹼性化合物混煉，其中所述共軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物的聚合物或共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且為活性聚合末端與下述通式（1）～通式（3）中任一個所表示的化合物的反應生成物；以及

第二步驟，將所述第一步驟中獲得混煉物與交聯劑混煉，



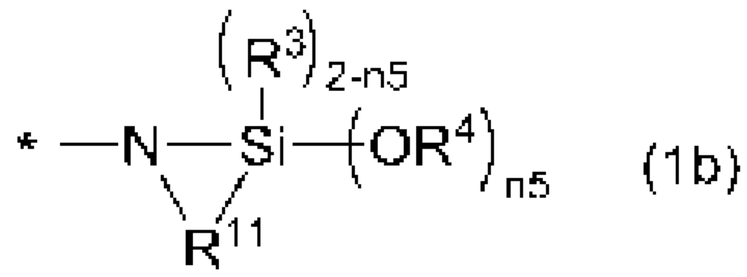
(1)

式（1）中，A^2為亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、藉由硫醚或聚硫醚與L^2鍵結的一價基，或者表示經保護的一級胺基、經保護的二級胺基、三級胺基、腈基、吡啶基、(硫代)環氧基、(硫代)異氰酸酯基、(硫代)甲醯基、(硫代)羧酸酯、(硫代)羧酸酯的金屬鹽、羧酸鹵素化合物、咪唑基、下述式（1a）所表示的基或下述式（1b）所表示的基，L^2及L^3分別獨立地表示單鍵或碳數1～20的伸烴基，R^3及R^4分別獨立地表示碳數1～4的烴基，n2為0～3，m1為0或1；



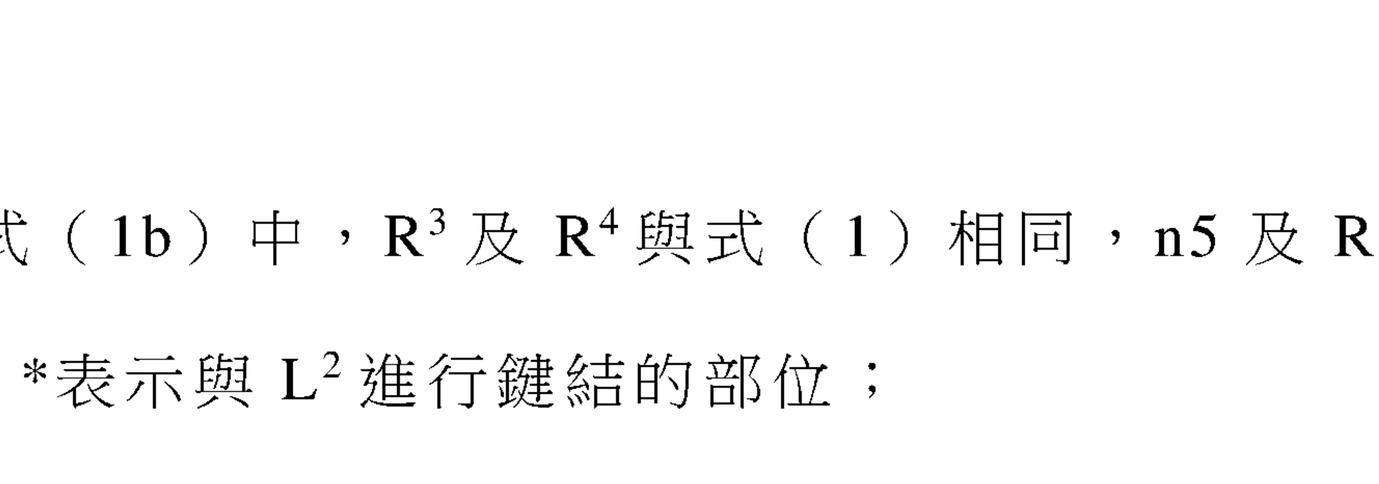
(1a)

式（1a）中，L^3、R^3、R^4及 n2 與式（1）相同，n5 為 1 或 2，m2 為 0～2，R^{11}表示碳數 1～20 的烷二基，多個 L^3可分別相同亦可不同，*表示與 L^2進行鍵結的部位；



(1b)

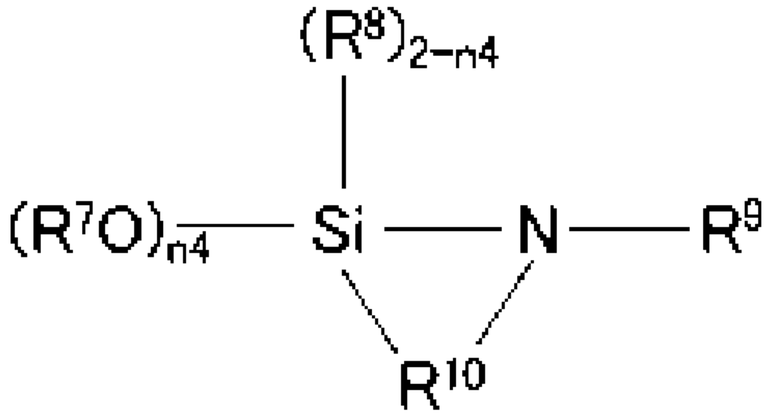
式（1b）中，R^3及 R^4與式（1）相同，n5 及 R^{11}與式（1a）相同，*表示與 L^2進行鍵結的部位；



(2)

式（2）中，A^3分別獨立地表示亞胺基、醯胺基、(硫代)羰基、

(硫代)羰氧基、二級胺基或三級胺基，Z 表示含氮原子或不含氮原子的碳數 1～20 的 t 價基，L^4 表示單鍵或碳數 1～20 的伸烴基，L^5 表示碳數 1～20 的伸烴基，R^5 及 R^6 分別獨立地表示碳數 1～4 的烴基，n3 為 0 或 1，t 為 2 或 3；



(3)

式（3）中，R^7 及 R^8 分別獨立地表示碳數 1～20 的烴基，R^9 為碳數 1～20 的烴基、烷基所具有的氫原子及-CH_2-中的至少一個經包含選自由矽、氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的基取代的碳數 1～20 的取代烷基，或者表示包含選自由氮、磷、氧及硫所組成的群組中的至少一種元素的碳數 6～20 的芳香族基，R^{10} 表示碳數 1～20 的烷二基；n4 為 1 或 2。

【請求項2】 如請求項 1 所述的聚合物組成物的製造方法，其中所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物為胺化合物。

【請求項3】 如請求項 1 所述的聚合物組成物的製造方法，其中所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物為胍系化合物。

【請求項4】 如請求項 1 所述的聚合物組成物的製造方法，其中於所述第二步驟中，與所述混煉物及所述交聯劑一併而混煉酸性

化合物。

【請求項5】 如請求項 4 所述的聚合物組成物的製造方法，其中所述酸性化合物為碳數 12～24 的飽和脂肪酸。

【請求項6】 如請求項 1 所述的聚合物組成物的製造方法，其中於所述第一步驟中，與所述共軛二烯系聚合物及所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物一併而混煉二氧化矽。

【請求項7】 如請求項 6 所述的聚合物組成物的製造方法，其中於所述第一步驟中，將所述共軛二烯系聚合物、所述酸解離常數為 8.0 以上的鹼性化合物及所述二氧化矽混煉，其後添加矽烷偶合劑而進一步進行混煉。

【請求項8】 如請求項 1 所述的聚合物組成物的製造方法，其中所述交聯劑為硫。