202411274

(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 202411274 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：112121843 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C08F8/42 (2006.01)* *C08K3/013 (2018.01)*

C08L25/10 (2006.01)

(30)優先權：2022/06/15 日本 2022-096908

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川辺正直 KAWABE, MASANAO (JP) ；倉富格 KURATOMI, TADASHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

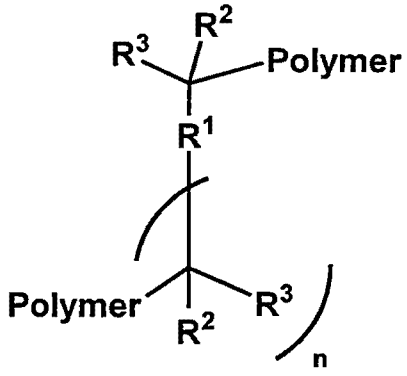
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 89 頁

(54)名稱

改性乙烯基芳香族系共聚物及其製造方法、由此得到之改性共軛二烯系共聚物、樹脂組成物、樹脂交聯物及結構構件

(57)摘要

本發明之課題係提供一種改性乙烯基芳香族系共聚物、及由該改性乙烯基芳香族系共聚物所得之共聚物橡膠材料，其中，該改性乙烯基芳香族系共聚物具有可使用於共聚物橡膠的製造之反應性與可溶性，該共聚物橡膠材料兼具加工性、強度及均質性。上述課題之解決手段係一種改性乙烯基芳香族系共聚物，係在聚合物中含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元，且源自(c)成分或(d)成分之結構單元的 50 莫耳%以上係成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)具有源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構的基 R^1、及源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構以外者的基 R^2 或 R^3，

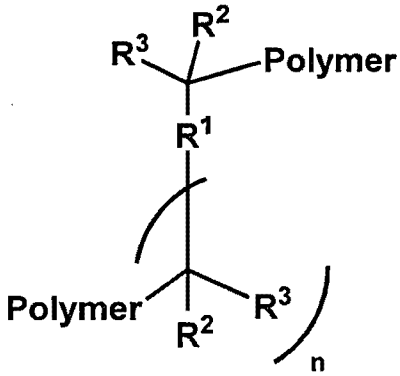


(1)

其中，R^1 係表示碳數 6 至 30 之芳香族烴基，R^2 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基，R^3 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基。n 係表示 1 至 3 之整數。又，Polymer 係表示源自(a)成分或(b)成分之主要的聚合物結構單元。再者，該聚合物之末端經選自由胺基、烷氧基矽基及羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基改性，且每一分子之平均官能基數為 2.0 個以上之數量平均分子量 Mn 為 500 至 30,000。

The present invention provides a modified vinyl aromatic copolymer having reactivity and solubility that allows usage in production of copolymer rubber, and a copolymer rubber material obtained therefrom having workability, strength and homogeneity.

The modified vinyl aromatic copolymer of the present invention contains a structural unit derived from a polyfunctional vinyl aromatic compound (c) or an aromatic compound (d) having 2 to 4 alkyl groups having 1 to 3 carbon atoms in the polymer, and 50 mol% or more of the structural unit derived from the component (c) or the component (d) is a polyfunctional structural unit (e1) represented by the following formula (1) having a group R1 derived from the aromatic structure of the component (c) or the component (d) and a group R2 or R3 derived from a portion other than the aromatic structure of the component (c) or the component (d),

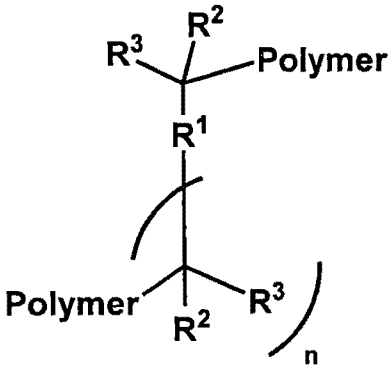


(1)

wherein R^1 represents an aromatic hydrocarbon group having 6 to 30 carbon atoms, R^2 represents a hydrogen or a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms, and R^3 represents a hydrogen or a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms; n represents an integer of 1 to 3; in addition, Polymer represents a main polymer structural unit derived from the component (a) or the component (b).

Furthermore, the terminal of the polymer is modified by at least one functional group selected from the group consisting of amino, alkoxysilyl and hydroxyl, and the average number of functional groups per molecule is 2.0 or more, the number average molecular weight Mn is 500 to 30,000.

特徵化學式：



(1)

202411274

【發明摘要】

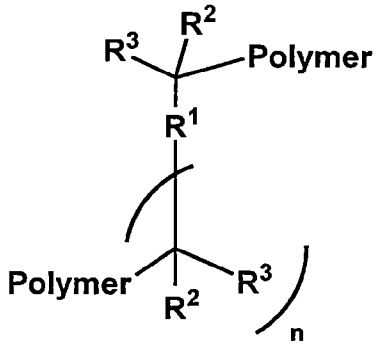
【中文發明名稱】 改性乙烯基芳香族系共聚物及其製造方法、由此得到之改性共軛二烯系共聚物、樹脂組成物、樹脂交聯物及結構構件

【英文發明名稱】 MODIFIED VINYL AROMATIC COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, MODIFIED CONJUGATED DIENE COPOLYMER OBTAINED THEREFROM, RESIN COMPOSITION, RESIN CROSSLINKED PRODUCT, AND STRUCTURAL MEMBER

【中文】

本發明之課題係提供一種改性乙烯基芳香族系共聚物、及由該改性乙烯基芳香族系共聚物所得之共聚物橡膠材料，其中，該改性乙烯基芳香族系共聚物具有可使用於共聚物橡膠的製造之反應性與可溶性，該共聚物橡膠材料兼具加工性、強度及均質性。

上述課題之解決手段係一種改性乙烯基芳香族系共聚物，係在聚合物中含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元，且源自(c)成分或(d)成分之結構單元的 50 莫耳%以上係成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)具有源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構的基 R^1、及源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構以外者的基 R^2 或 R^3，



(1)

其中，R^1係表示碳數 6 至 30 之芳香族烴基，R^2係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基，R^3係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基。n 係表示 1 至 3 之整數。又，Polymer 係表示源自(a)成分或(b)成分之主要的聚合物結構單元。

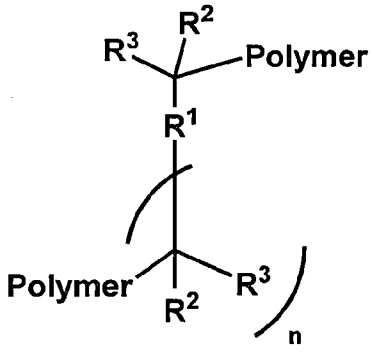
再者，該聚合物之末端經選自由胺基、烷氧基矽基及羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基改性，且每一分子之平均官能基數為 2.0 個以上之數量平均分子量 Mn 為 500 至 30,000。

【英文】

The present invention provides a modified vinyl aromatic copolymer having reactivity and solubility that allows usage in production of copolymer rubber, and a copolymer rubber material obtained therefrom having workability, strength and homogeneity.

The modified vinyl aromatic copolymer of the present invention contains a structural unit derived from a polyfunctional vinyl aromatic compound (c) or an aromatic compound (d) having 2 to 4 alkyl groups having 1 to 3 carbon atoms in the polymer, and 50 mol% or more of the structural unit derived from the component (c) or the component (d) is a polyfunctional structural unit (e1) represented by the following formula (1) having a group R1 derived from the aromatic structure of the

component (c) or the component (d) and a group R2 or R3 derived from a portion other than the aromatic structure of the component (c) or the component (d),



(1)

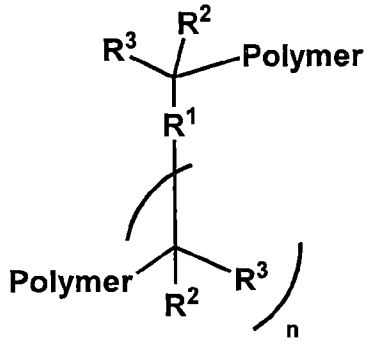
wherein R^1 represents an aromatic hydrocarbon group having 6 to 30 carbon atoms, R^2 represents a hydrogen or a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms, and R^3 represents a hydrogen or a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms; n represents an integer of 1 to 3; in addition, Polymer represents a main polymer structural unit derived from the component (a) or the component (b).

Furthermore, the terminal of the polymer is modified by at least one functional group selected from the group consisting of amino, alkoxysilyl and hydroxyl, and the average number of functional groups per molecule is 2.0 or more, the number average molecular weight Mn is 500 to 30,000.

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 改性乙烯基芳香族系共聚物及其製造方法、由此得到之改性共軛二烯系共聚物、樹脂組成物、樹脂交聯物及結構構件

【英文發明名稱】 MODIFIED VINYL AROMATIC COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, MODIFIED CONJUGATED DIENE COPOLYMER OBTAINED THEREFROM, RESIN COMPOSITION, RESIN CROSSLINKED PRODUCT, AND STRUCTURAL MEMBER

【技術領域】

【0001】本發明係有關一種改性乙烯基芳香族系共聚物及其製造方法、及加工性優異且拉伸強度與耐磨耗性優異之改性共軛二烯系共聚物、以及由此所得到的樹脂組成物、使樹脂組成物經交聯而成的樹脂交聯物、及結構構件。

【先前技術】

【0002】在分子內具有複數個乙烯基之化合物係容易藉由聚合而進行分子間之交聯反應。利用該特性，使如此之化合物添加於聚合系中並使其共聚合而形成交聯體，可使聚合物不溶化或賦予功能性。

例如，在分子內具有複數個乙烯基之化合物係可列舉二乙烯基苯，藉由將此少量加入於苯乙烯聚合系中並使其共聚合，再導入磺酸基等官能基，則可作為離子交換樹脂使用。其他，被使用來作為合成橡膠、ABS 樹脂、MBS 樹脂、不飽和聚酯樹脂等之苯乙烯系樹脂的交聯劑、或聚乙烯之改性劑。

又，就另外之例子而言，亦期待藉由使具有分支結構之多官能乙烯基芳香族系共聚物與熱塑性樹脂反應，而對熱塑性樹脂賦予功能性。

例如，SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)、BR(丁二烯橡膠)、IR(異戊二烯橡膠)、苯乙烯-異戊二烯橡膠等共軛二烯系橡膠係耐磨耗性、彈性、耐水性優異，且被使用於成型材料、樹脂之改質劑等各式各樣的用途中。

【0003】 就該共軛二烯橡膠之主要的用途之一而言，可列舉汽車用之輪胎。就對輪胎所要求的特性而言，可列舉機械性強度、耐磨耗性、濕地抓地力(wet grip)性等(以下，亦合併稱為強度等)。再者，近年係正活躍地進行省能源性能亦即低燃料消耗性優異的輪胎(所謂之「環保輪胎」)之開發。該環保輪胎係除了被要求強度等以外，尚被要求滾動阻力小。

【0004】 為了保證輪胎之強度等，雖然已知在共軛二烯橡膠中添加碳黑或二氧化矽等填充劑(補強用填充劑)，但就更提升輪胎之強度等的同時賦予優異的滾動阻力之材料而言，末端改性溶液聚合型 SBR(末端改性 S-SBR)倍受矚目。末端改性 S-SBR 係在 SBR 之分子末端具有官能基，且該分子末端之官能基會與填充劑進行交互作用。藉由該交互作用，SBR 中之填充劑的分散性會提升，同時 SBR 之分子末端被拘束而降低運動性。其結果，輪胎之遲滯損失(內部磨擦)降低，且滾動阻力降低。活用該特性，並進行兼具有強度等及低滾動阻力之環保輪胎的開發。

【0005】 在如此之橡膠組成物中，就改良使用來作為原料橡膠之聚合物與填充劑的親和性之目的而言，例如，已研究各種在屬於原料橡膠之丁二烯系聚合物中導入預定之官能基並進行改性之方法。

例如，在專利文獻 1 中，係揭示在非極性溶劑中使用有機鋰化合物作為起始劑，並藉由活性陰離子聚合，而合成由 α-甲基苯乙烯嵌段與丁二烯嵌段所構成的嵌段共聚物，再依需要而使多官能性偶合劑反應。

在專利文獻 2 中，係揭示一種星形-嵌段互聚物，該星形-嵌段互聚物係具有共軛二烯及單乙烯基芳香族單體之無規共聚物嵌段、聚共軛二烯嵌段、以及源自多官能性鋰系起始劑之官能基。

咸認專利文獻 1 及 2 之技術係藉由在橡膠成分中導入分支結構，而具有保證橡膠之加工性的效果。然而，對於與用以保證強度之填充劑的交互作用並無特別的考究，對於強度之助益並不充分。

在專利文獻 3 中，係揭示一種橡膠組成物，該橡膠組成物係在包含複數種二烯系橡膠的摻雜橡膠中調配有預定量之碳黑而成的橡膠組成物中，調配在分子鏈末端具有與碳黑有交互作用之官能基且由類似於二烯系橡膠之橡膠成分的聚合物結構所構成的低分子量之含官能基的聚合物而成者。然而，該技術因對橡膠調配低分子量化合物，故對於強度之助益並不充分。

在專利文獻 4 中，係揭示一種橡膠組成物，該橡膠組成物係含有：包含共軛二烯單元、芳香族乙烯基單元及具有至少 2 個聚合性不飽和基的單元之交聯橡膠粒子；以及包含具有特定之鍵結結構的共軛二烯單元之共軛二烯／芳香族乙烯基共聚合橡膠。然而，被導入於經 3 維交聯而成的交聯橡膠粒子之羧酸基、胺基、羥基、環氧基及烷氧基矽基之中的至少 1 種官能基，會有進入於交聯橡膠粒子之不溶性的網絡結構之內部而無助於交聯橡膠粒子之外部的無機填充劑之分散性者，官能基導入之效果並不充分。

在專利文獻 5 中，係揭示一種由相互侵入網目結構型聚合物而成的共軛二烯系橡膠，該相互侵入網目結構型聚合物係由具有源自均聚物之玻璃轉移溫度會成為 10℃以上之乙烯性不飽和化合物的結構單元及源自交聯性化合物之結構單元的交聯聚合物、以及具有源自共軛二烯化合物之結構單元的非交聯聚合物所構成。然而，即使交聯聚合物係源自經 3 維交聯之對溶劑為不溶性的聚合物，並藉由具有源自共軛二烯化合物之結構單元的非交聯聚合物而形成為相互侵入網目結構型聚合物，因具有結構上脆弱的微凝膠，故機械性強度之改善效果並不充分。

在專利文獻 6 中，係揭示一種交聯聚合物粒子，該交聯聚合物粒子係在粒子表面具有聚矽氧烷，且平均粒徑為 0.01 至 10μm。然而，聚矽氧烷改性交聯聚合物粒子為溶劑不溶性之交聯聚合物粒子，並為硬質且脆弱的特性之交聯聚合物粒子，故若使用於以陰離子聚合所合成的共軛二烯系共聚物之改質，則並非為可改善強度者。

在專利文獻 7 中，係揭示藉由使二亞乙烯基聚合起始劑與單體反應，而形成「ω,ω'-碳陰離子」活性聚合物分子，並使至少 1 個之活性聚合物分子與至少 1 當量之鏈末端部改性劑反應，可獲得改性聚合物分子。然而，若以後添加的方式將二乙烯基苯作為偶合劑而添加，則有生成微小的凝膠，且強度改善之效果並不充分之課題。

在專利文獻 8 中，係揭示一種交聯聚合物，該交聯聚合物係使胺基甲基化聚苯乙烯以 1%之二乙烯基苯交聯而成的聚合物以二氯甲烷膨潤之後，使甲苯-2,4-二異氰酸酯(TDI)反應，且含有矽基化二茂鐵基二膦配位基。然而，已暗示交聯聚合物沒有溶劑可溶性，而不可能想到溶劑可溶性之分支聚合物。

在專利文獻 9 中，係揭示一種樹脂組成物，該樹脂組成物係在藉由經由配位聚合而得到的乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物與苯乙烯單體之共存下進行陰離子聚合所得到的具有乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物鏈與聚苯乙烯鏈之共聚物(交叉共聚物)中，調配抗氧化劑、矽烷偶合劑、自由基起始劑，並進行混練，而經改性者。然而，交叉共聚物係二乙烯基苯含量大幅度地低於 0.5 莫耳%者，再者，並未教示是否為後添加之矽烷偶合劑將交叉共聚物之末端進行改性，亦未暗示使共軛二烯系活性聚合物進行偶合，可改良共軛二烯系聚合物之特性的可能性。

【0006】 因此，本案申請人係有鑑於上述課題，揭示可提供一種共聚物橡膠，該共聚物橡膠係藉由將同時具有分支結構及與填充劑之交互作用功能之特定之多官能乙烯基芳香族共聚物作為共軛二烯橡膠之構成單元，而兼具加工性、強度及均質性者(專利文獻 10)。再者，在專利文獻 11 至 14 中，已提出以茚烷(indane)結構單元或源自環烯烴化合物之結構單元或源自苯乙烯之結構單元作為必要者之多官能乙烯基芳香族共聚物。

本發明係提出一種材料，該材料係依據與專利文獻 10 至 14 所揭示之方法為相異的方法，而有助於樹脂之改質者，尤其可使用於輪胎等之橡膠組成物，並可助於如強度或耐磨耗性等特性的提升。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1]日本特開 2003-73434 號公報

[專利文獻 2]日本特表 2004-517202 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2005-213381 號公報

[專利文獻 4]國際公開 2002／000779 號

[專利文獻 5]日本特開 2013-155268 號公報

[專利文獻 6]日本特開平 7-207029 號公報

[專利文獻 7]日本特表 2016-530361 號公報

[專利文獻 8]日本特開平 8-259584 號公報

[專利文獻 9]日本特開 2012-92197 號公報

[專利文獻 10]國際公開 2018／084128 號

[專利文獻 11]日本特開 2004-123873 號公報

[專利文獻 12]日本特開 2018-39995 號公報

[專利文獻 13]國際公開 2018／181842 號

[專利文獻 14]國際公開 2020／67336 號

【發明內容】

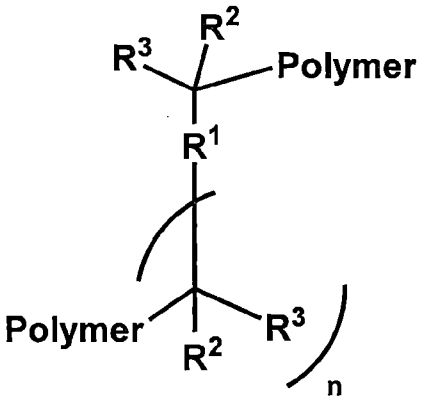
[解決課題的手段]

【0008】 本發明之目的在於解決如此的課題，並提供一種改性乙烯基芳香族系共聚物、樹脂組成物、使該樹脂組成物交聯而成之樹脂交聯物、及結構構件，其中該改性乙烯基芳香族系共聚物係就連微凝膠之少量副產生也沒有，並具備可使用於具有高度之分支結構的改性共軛二烯系共聚物之製造的反應性與可溶性；該樹脂組成物具有兼具加工性、強度及均質性之分支結構。

【0009】 本發明人等係累積致力研究之結果，發現一種共聚物可解決上述之課題，終於完成本發明；該共聚物為含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)

或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元的聚合物，其中源自(c)成分或(d)成分之結構單元的 50 莫耳%以上係成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，並且該共聚物為使由源自於選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元所構成的乙烯基芳香族系共聚物之活性末端經胺基、烷氧基矽基或羥基改性者。

【0010】 本發明為一種改性乙烯基芳香族系共聚物，係由源自於選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元所構成的聚合物，並且在該聚合物中含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元，源自(c)成分或(d)成分之結構單元的 50 莫耳%以上係成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)具有源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構的基 R^1、及源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構以外者的基 R^2 或 R^3，



(1)

其中，R^1 係表示碳數 6 至 30 之芳香族烴基，R^2 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基，R^3 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基。n 係表示 1 至 3 之整數。又，Polymer 係表示源自(a)成分或(b)成分之主要的聚合物結構單元。

再者，該聚合物之末端經選自由胺基、烷氧基矽基及羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基改性，且每一分子的平均官能基數為 2.0 個以上之數量平均分子量 Mn 為 500 至 30,000。

【0011】 上述改性乙烯基芳香族系共聚物，較佳係藉由(c)成分或(d)成分與有機鹼金屬化合物進行反應，而生成式(1)所示的多官能結構單元(e1)，且 R^3 為含有一部分的源自有機鹼金屬化合物之結構的基或者不含有之氫。

上述改性乙烯基芳香族系共聚物，可含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)之結構單元 0.5 莫耳%以上、35.0 莫耳%以下，且含有源自於選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元 65.0 莫耳%以上、99.5 莫耳%以下，且由重量平均分子量 Mw 與數量平均分子量 Mn 之比所示的分子量分布(Mw／Mn)可為 10.0 以下。又，上述官能基之每一分子的平均數可為 2 至 20 個之範圍。

上述單乙烯基芳香族化合物可列舉苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基聯苯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰,對-二甲基苯乙烯、間-乙基乙烯基苯、茚或對-乙基乙烯基苯。

【0012】 又，本發明為一種上述改性乙烯基芳香族系共聚物之製造方法，係包含下列步驟：

起始反應步驟，其係藉由使鹼金屬化合物、與選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的 1 種以上之化合物反應，而生成多官能陰離子聚合起始劑；

聚合步驟，其係使選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體進行聚合，而獲得具有前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)及活性末端之乙烯基芳香族系共聚物；以及

末端改性步驟，其係使前述乙烯基芳香族系共聚物之活性末端與具有選自由胺基、烷氧基矽基、羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基之化合物或此等之前驅體化合物反應而形成官能基。

【0013】再者，本發明為一種改性共軛二烯系共聚物，係使共軛二烯化合物之聚合物或共軛二烯化合物和芳香族乙烯基化合物之共聚物、與上述之改性乙烯基芳香族系共聚物反應而得到者。

【0014】上述改性共軛二烯系共聚物係可含有源自改性乙烯基芳香族系共聚物之結構單元(A1)0.001 至 6 重量%、源自共軛二烯化合物之結構單元(B1)29 至 99.999 重量%及源自芳香族乙烯基化合物之結構單元(C1)0 至 70 重量%。而且，在藉由凝膠滲透層析(GPC)測定所得到的微分分子量分布曲線中，當將總面積設為 100%時，具有最低分子量側之尖峰的 3 倍以上(3Mp 以上)之數量平均分子量(Mn)之區域的面積可為 20%以上。

【0015】又，本發明為一種樹脂組成物，係相對於上述之改性共軛二烯系共聚物 100 重量份，含有選自由二氧化矽系無機填充劑、金屬氧化物、金屬氫氧化物及碳黑所組成的群組中之至少 1 種的補強性填充劑 0.5 至 200 重量份。

【0016】樹脂組成物係可更含有交聯劑。又，本發明為一種樹脂交聯物，係使更含有交聯劑之樹脂組成物進行交聯而成者。

又，本發明為一種結構構件，係包含該樹脂交聯物。

【0017】本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物係可使用來作為改性共軛二烯系共聚物之原料。再者，在該改性共軛二烯系共聚物含有填充劑，並經交聯而成之交聯樹脂組成物係因填充劑之分散性優異、機械性強度、耐磨耗性優異，故可使用來作為輪胎(尤其輪胎胎面)、隔震用橡膠、橡膠管、橡膠輥、鞋靴材料等彈性體材料。又，可應用於成型材料、樹脂之改質劑等。在電氣/電子產業、宇宙/航空器產業、建築/建設產業等之領域中，可提供來作為介電材料、絕緣材料、耐熱材料、結構材料、接著劑、封裝劑、塗料、塗敷劑、密封材、印刷印墨、分散劑等。

又，塗敷有本發明之含有改性乙烯基芳香族系共聚物的硬化性樹脂組成物的膜及片係適合在塑膠光學構件、觸控面板、平面顯示器、薄膜液晶元件等使用。本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物亦可使用來作為改質劑，該改質劑係將使用來作為膜、片及預浸物之主要材料的熱塑性樹脂或硬化性樹脂組成物之耐熱性、介電特性、接著性/密著性及光學特性等特性予以改質。又，亦可將含有本發明之多官能乙烯基芳香族共聚物作為主要材料之硬化性樹脂組成物加工成膜、片及預浸物而使用。再者，本發明之含有改性乙烯基芳香族系共聚物的硬化性樹脂組成物亦可使用來作為以光波導或光學透鏡為首之各種光學元件。

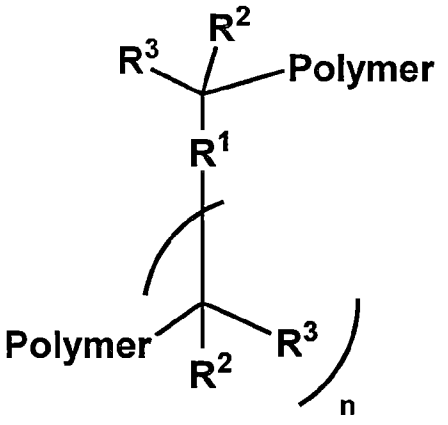
【圖式簡單說明】

【0018】

圖 1 係表示顯示尖峰頂部分子量(Mp)、Mp 之 2 倍的分子量(2Mp)、及 Mp 之 3 倍的分子量(3Mp)之 GPC 圖表。

【實施方式】

【0019】本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物(以下，亦稱為改性共聚物或共聚物)係由源自於選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元所構成的聚合物，而且在該聚合物中含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元，且源自化合物(c)或化合物(d)之結構單元的 50 莫耳%以上係成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)具有源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構的基 R^1、及源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構以外者的基 R^2 或 R^3，



(1)

其中，R^1 係表示碳數 6 至 30 之芳香族烴基，R^2 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基，R^3 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基。n 係表示 1 至 3 之整數。又，Polymer 係表示源自(a)成分或(b)成分之主要的聚合物結構單元。

再者，該聚合物之末端經選自由胺基、烷氧基矽基及羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基改性，且每一分子之平均官能基數為 2.0 個以上之數量平均分子量 Mn 為 500 至 30,000。

【0020】本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物係含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元，且源自(c)成分或(d)成分之結構單元的 50 莫耳%以上係成為藉由(c)成分或(d)成分與有機鹼金屬化合物之反應而生成的上述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)或(e2)係作為使共聚物分支並使其多官能之交聯成分而發揮重要的作用。若使用多官能的改性乙烯基芳香族系共聚物，而進行共軛二烯化合物之聚合物類的改性，則可生成高分子量之多分支成分，並提高耐磨耗性。

【0021】就多官能乙烯基芳香族化合物(c)之例而言，較佳係使用二異丙烯基苯、二乙烯基苯、二異丙烯基萘、二乙烯基萘、二異丙烯基聯苯、二乙烯基聯苯，但不限定於此等。所例示之化合物係可各自為間-體、對-體等異構物或此等之異構物混合物。

又，就具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)之例而言，較佳係使用二甲苯、三甲基苯、二乙基苯、三乙基苯、二丙基苯、三丙基苯、二甲基萘、三甲基萘、二乙基萘、三乙基萘、二丙基萘、三丙基萘、二甲基聯苯、三甲基聯苯、二乙基聯苯、三乙基聯苯、二丙基聯苯、三丙基聯苯，但不限定於此等。所例示之化合物中，二取代體可各自為間-體、對-體等異構物或此等之異構物混合物，三取代體可各自為 1,2,4 位-3 取代體、或 1,3,5 位-3 取代體等異構物或此等之異構物混合物。

此等(c)及(d)係可單獨使用或組合 2 種以上而使用。亦即，可組合(c)及(d)。從成形加工性之觀點而言，更佳係二異丙烯基苯(間-體、對-體或此等之異構物混

合物)、二乙烯基苯(間-體、對-體或此等之異構物混合物)、二甲苯(間-體、對-體或此等之異構物混合物)、二乙基苯(間-體、對-體或此等之異構物混合物)。

【0022】另一方面，屬於本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物所含有的結構單元之單乙烯基芳香族化合物(a)係改善共聚物之溶劑可溶性、相溶性、及加工性。就單乙烯基芳香族化合物之例而言可列舉：苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基聯苯、α-甲基苯乙烯等乙烯基芳香族化合物；鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰,對-二甲基苯乙烯、鄰-乙基乙烯基苯、間-乙基乙烯基苯、對-乙基乙烯基苯等核烷基取代乙烯基芳香族化合物；茚、苊烯、苯并噻吩、香豆酮等環狀乙烯基芳香族化合物等，但不限制於此等。

為了防止共聚物之凝膠化，並改善對溶劑之溶解性、相溶性、加工性，從成本及取得之容易性的觀點而言，尤其較佳係使用苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙基乙烯基聯苯、乙基乙烯基萘、及茚。所例示之化合物係可各自為間-體、對-體等異構物或此等之異構物混合物。

從相溶性與成本之觀點而言，更佳係苯乙烯、乙基乙烯基苯(間-體、對-體或此等之異構物混合物)、對-甲基苯乙烯。

【0023】屬於本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物所含有的結構單元之共軛二烯化合物(b)係同時具有下列 1)及 2)所述之功能： 1)提高被導入於改性乙烯基芳香族系共聚物之改性基的導入效率；以及 2)當使「具有活性末端之共軛二烯化合物的聚合物、或具有活性末端之共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物之共聚物」與改性乙烯基芳香族系共聚物反應時，提高改性乙烯基芳香族系共聚物之末端改性基的反應性。

【0024】 共軛二烯化合物較佳係每 1 分子包含 4 至 12 個之碳原子的共軛二烯化合物，更佳係包含 4 至 8 個之碳原子的共軛二烯化合物。如此的共軛二烯化合物係不限定於下列者，可列舉例如：1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、及 1,3-庚二烯。此等之中，從與芳香族乙烯基化合物之共聚合反應之容易性、及工業上取得之容易性的觀點而言，以 1,3-丁二烯、及異戊二烯為較佳。此等係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0025】 本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物係被具有選自由胺基(-NR)、烷氧基矽基(Si-OR)及羥基(-OH)所組成的群組中之至少 1 種的官能基之聚合起始劑或改性劑改性，且每一分子之改性劑導入量係相當於「每一分子之平均官能基數」。本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物係每一分子之平均官能基數為 2.0 個以上。將共聚物之數量平均分子量除以官能基當量時之值若為 2.0 以上，則可判斷為 2 個以上被官能基化。由具有官能基之聚合起始劑或改性劑所進行的導入量係每一分子之平均官能基數較佳係 2.0 至 20 個，更佳係 2.0 至 10.0 個，再更佳係末端之 2.0 至 6.0 個。特佳係末端之 2.0 至 4.0 個。

【0026】 本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物係例如可藉由下列之方法進行製造。

亦即，可藉由包含下列步驟之方法製造：

起始反應步驟，其係藉由使有機鹼金屬化合物、與選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的 1 種以上之化合物反應，而生成多官能陰離子聚合起始劑；

聚合步驟，其係使選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體進行聚合，而獲得具有前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)及活性末端之乙烯基芳香族系共聚物；以及

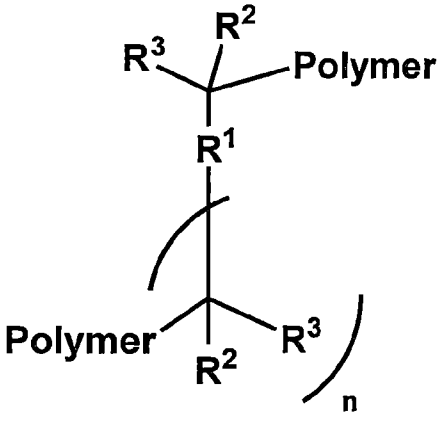
末端改性步驟，其係使前述乙烯基芳香族系共聚物之活性末端與具有選自由胺基、烷氧基矽基、羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基之化合物或此等之前驅體化合物反應而形成官能基。

【0027】本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物為含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)之結構單元、源自單乙烯基芳香族化合物之結構單元(a)、及源自共軛二烯系化合物之結構單元(b)之共聚物，但在無損及源自(a)至(d)成分之結構單元的效果之範圍內，可使用共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物以外之化合物(以下，亦稱為「其他單體」)並使源自此等其他單體(f)之結構單元導入於共聚物中。

【0028】上述之其他單體(f)之具體例較佳係可列舉丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等，但不限制於此等。此等係可單獨使用或組合 2 種以上而使用。其他單體(f)係可在全部單體之未達 30 莫耳%的範圍內使用。藉此，相對於共聚物中之結構單元之總量，在未達 30 莫耳%之範圍內導入源自其他單體(f)的結構單元。以設為 10 莫耳%以下為較佳，以設為 5 莫耳%以下為更佳。

【0029】在本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物之製造方法中，在其起始反應步驟中，藉由使鹼金屬化合物、與選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的 1 種以上之化合物反應，而生成多官能陰離子聚合起始劑。

【0030】在上述之起始反應步驟中所生成的多官能陰離子聚合起始劑之結構單元經過聚合步驟，而成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)。



(1)

在式(1)中，R^1係表示碳數 6 至 30 之芳香族烴基，R^2係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基，R^3係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基。n 係表示 1 至 3 之整數。又，Polymer 係表示源自(a)成分或(b)成分之主要之聚合物結構單元。

在此，源自(c)成分或(d)成分之結構單元的 50 莫耳%以上必須成為式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)具有源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構之基 R^1、及源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構以外者的基 R^2 或 R^3。較佳係 70 莫耳%以上，更佳係 80 莫耳%以上，特佳係 90 莫耳%以上。源自(c)成分或(d)成分之結構單元之中，多官能結構單元(e1)之比率亦稱為多官能結構度。

在本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物中，使用下述(c)成分、(d)成分中之任一者、或兩者作為原料。

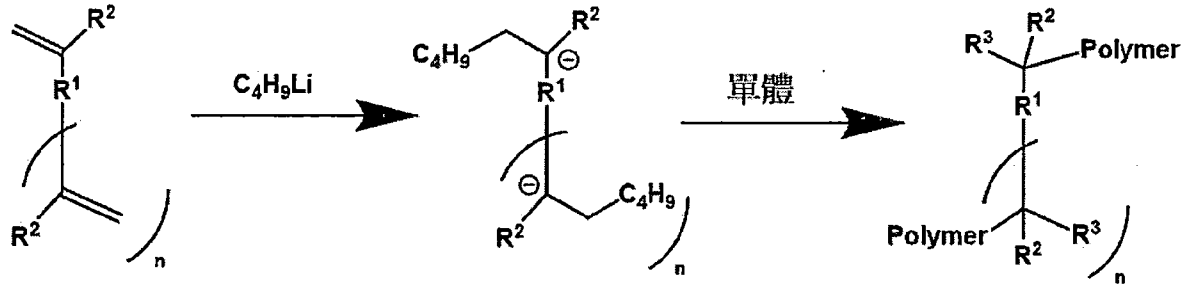
(c)成分：多官能乙烯基芳香族化合物(c)

(d)成分：具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)

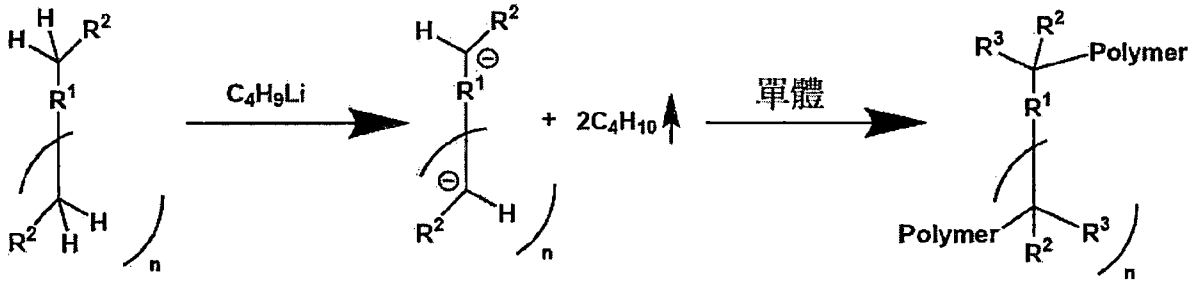
使用(c)成分作為原料時，R^2係乙烯基之 α 位的氫或碳數 1 至 6 之烴基。而且，例如，使用丁基 Li(C_4H_9Li)作為起始劑之有機鹼金屬化合物時，如下述反應

式所示，藉由丁基 Li 與(c)成分之反應而生成活性種。因此，乙烯基之 β 位的碳與源自丁基 Li 之丁基加總而成的戊基係表示為 R^3。

※請將下圖中之「Monomer」改為「單體」



另一方面，使用(d)成分時，(d)成分與起始劑之有機鹼金屬化合物之反應，例如當使用丁基 Li 時，會成為如下述反應式所示的鏈轉移反應。此時，從碳拔走 1 個氫之後殘餘的氫成為 R^3。



【0031】 在源自(c)成分或(d)成分之結構單元之中，式(1)所示的多官能結構單元(e1)所占有的比率(多官能結構度)係可任意地控制而被改變之參數，但若該比率小於 50 莫耳%，則會成為含有許多之每一分子的平均官能基數為 1.0 個之改性乙烯基芳香族系共聚物，且在共軛二烯系(共)聚合物之改性中使用該聚合物時，分支反應不會充分進行，故分子量不會充分增大，而產生對於強度或耐磨耗性之改善效果變小的傾向。

在改性乙烯基芳香族系共聚物中之源自(c)成分的殘存乙烯基含量(莫耳%)係表示「相對於(c)成分之總含量，含有源自(c)成分之殘存乙烯基的(c)成分之含量」，較佳係 30 莫耳%以下，更佳係 20 莫耳%以下。特佳係 10 莫耳%以下，最佳係 5 莫耳%以下。在此，藉由將殘存乙烯基含量抑制為 30 莫耳%以下之範圍，而提高改性劑之導入量，故在共軛二烯系(共)聚合物之改性中使用該聚合物時，分子量會增大並可提高官能基數，因此兼具填充劑之分散性及耐磨耗性，故為較佳。

【0032】 在本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物的製造方法中，在起始反應步驟所使用的有機鹼金屬化合物並無特別限制，例如，以有機鋰化合物為較佳。此等之具體例係可列舉例如甲基鋰、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、苯基鋰、二苯乙烯基鋰、萘基鋰等。

相對於選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的 1 種以上之化合物的乙烯基及烷基之總量，有機鹼金屬化合物之使用量較佳係設為 0.5 至 1.0 倍莫耳。更佳係 0.7 至 1.0 倍莫耳。若鹼金屬化合物之使用量為未達 0.5 倍莫耳，則在共軛二烯系(共)聚合物之改性中使用該聚合物時，分支反應未充分進行，故分子量不會充分增大，而產生對於強度或耐磨耗性之改善效果變小的傾向。另一方面，若使用鹼金屬化合物超過 1.0 倍莫耳，則在共軛二烯系(共)聚合物之改性中使用該聚合物時，產生變得會生成凝膠成分之傾向。

藉由使鹼金屬化合物、及選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)之 1 種以上的化合物反應所得到的多

官能陰離子聚合起始劑之使用量，相對於使用於聚合之單體 100g，以設為 5.0 至 100mmol 為較佳。

在起始反應步驟中，可使用鹼金屬化合物、與具有會與二氧化矽進行交互作用之官能基的化合物之混合物來進行。藉由在該混合物之存在下進行起始反應，可由與二氧化矽具有交互作用之官能基來使本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物之聚合起始末端進行改性。又，在本說明書中，所謂「會與二氧化矽進行交互作用之官能基」係意指具有氮、硫、磷、氧等會與二氧化矽進行交互作用之元素的基。所謂「交互作用」係意指在分子間形成共價鍵、或形成比共價鍵更弱的分子間力(例如，離子-偶極子交互作用、偶極子-偶極子交互作用、氫鍵、凡得瓦力等之類的在分子間作用的電磁學上的力)。

就使用於聚合起始末端的改性之具有會與二氧化矽進行交互作用之官能基的化合物而言，其中，以 2 級胺化合物等含有氮的化合物為較佳。該含有氮的化合物之具體例係可列舉例如二甲基胺、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'-三甲基矽基-1,6-二胺基己烷、六氫吡啶、吡咯啶、六亞甲基亞胺、七亞甲基亞胺、二環己基胺、N-甲基苯甲基胺、二-(2-乙基己基)胺、二烯丙基胺、嗎福林(morpholine)、N-(三甲基矽基)六氫吡咔、N-(第三丁基二甲基矽基)六氫吡咔、1,3-二三甲基矽基-1,3,5-三咔烷等。

【0033】 在上述起始反應步驟中可添加極性化合物。藉由添加極性化合物，而參與起始反應及成長反應，在分子量/分子量分布之控制、或聚合反應之促進等亦具有效果。

極性化合物係可列舉例如：四氫呋喃、二乙基醚、二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二甲氧基苯、2,2-雙

(2-氧雜環戊烷基)丙烷等醚類；四甲基乙二胺、二哌啶基乙烷、三甲基胺、三乙基胺、吡啶、奎寧環(quinuclidine)等 3 級胺化合物；第三戊醇鉀、第三丁醇鉀、第三丁醇鈉、戊醇鈉等鹼金屬烷氧化物化合物；三苯基膦等膦化合物等。此等極性化合物係可單獨使用，亦可組合 2 種以上而使用。

極性化合物之使用量並無特別限定，可依照目的等進行選擇。通常，相對於鹼金屬化合物 1 莫耳，以 0.01 至 100 莫耳為較佳。

【0034】 包含二乙烯基芳香族化合物、及單乙烯基芳香族化合物之單體的共聚合較佳係在惰性溶劑中藉由溶液聚合來進行。聚合溶劑並無特別限定，例如，可使用飽和烴、芳香族烴等烴系溶劑。具體而言可列舉：丁烷、戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、乙基環己烷、十氫萘等脂環族烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴及由此等之混合物所構成的烴系溶劑。

上述單體及聚合溶劑較佳係事先使用有機金屬化合物而分別單獨處理、或者處理此等之混合液。藉此，可處理二乙烯基芳香族化合物、及單乙烯基芳香族化合物等單體、或在聚合溶劑中所含有的重烯類或炔類。其結果，變得可獲得高濃度之具有活性末端的聚合物，並變得可達成高的改性率。

【0035】 進行共聚合時之聚合溫度係只要為會進行活性陰離子聚合之溫度即可，並無特別限定，但從生產性之觀點而言，以-20℃至 150℃為較佳，在聚合終止後，在末端改性步驟中，從充分確保對活性末端之反應量的觀點而言，以-20℃至 120℃為較佳。更佳係 0℃至 100℃。

【0036】 上述聚合反應之形式並無特別限定，可由分次式(亦稱為「批式」)、連續式等聚合形式進行。在連續式中，可使用 1 個或 2 個以上經連結的反應器。

反應器係可使用附攪拌機之槽型、管型等者。在分次式中，所得到的聚合物之分子量分布一般為狹窄，在 Mw／Mn 容易成為 1.0 以上且未達 3.0。又，在連續式中，一般係分子量分布廣，在 Mw／Mn 容易成為 1.5 以上且 10 以下。

【0037】 在本發明之製造方法中，係在聚合步驟中獲得藉由成分(c)或成分(d)與有機鹼金屬化合物之反應而生成的具有式(1)所示之多官能結構單元(e1)與活性末端之乙烯基芳香族系共聚物之後，使該活性末端與具有選自由胺基、烷氧基矽基、羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基之化合物(包含前驅體，此等亦稱為改性劑)反應，藉此在本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物的末端導入官能基。

改性劑係在共聚物之活性末端進行反應，在本發明中係鍵結於源自共軛二烯化合物(b)之活性末端。就增大改性共軛二烯系共聚物之分子量，且使用來作為汽車輪胎時，會提升耐磨耗性而言，較佳係鍵結於源自共軛二烯化合物(b)之活性末端的改性劑為 50 莫耳%以上。較佳係 70 莫耳%以上，更佳係 80 莫耳%以上，再更佳係 85 莫耳%以上，特佳係 90 莫耳%以上。

【0038】 有關在使活性末端與具有官能基之化合物(包含前驅體)反應時之反應溫度、反應時間等並無特別限定，但較佳係在-20℃至 120℃下反應 30 秒以上。

具有官能基之改性劑的添加量並無特別限定，但較佳係在起始反應步驟中，相對於藉由使鹼金屬化合物、與選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的 1 種以上之化合物反應所得到的多官能陰離子聚合起始劑所衍生之活性種的當量數，具有官能基之改性劑的合計莫耳數會成為 0.3 至 6 倍的範圍。更佳的下限為 0.5，再更佳係 0.7，特佳係

0.9。另一方面，更佳的上限係 3 倍，再更佳係 2 倍，特佳係 1.5 倍。若添加量為 0.3 倍以上，則在作為目的之改性乙烯基芳香族共聚物中，從獲得充分的改性率之觀點而言，為較佳。

【0039】 關於末端改性步驟，當聚合步驟為分次式時，可在聚合步驟所使用的反應器中繼續進行改性反應，亦可移送至其次之反應器並進行。當聚合步驟為連續式時，移送至其次之反應器並進行。末端改性步驟較佳係接續聚合步驟而立即進行，較佳係在 5 分鐘以內混合改性劑並進行反應。改性反應用之反應器較佳係會進行充分的攪拌者。具體而言有靜態混合機型反應器、附攪拌機之槽型反應器等。

【0040】 末端改性步驟係使乙烯基芳香族系共聚物之活性末端與具有選自胺基、烷氧基矽基、羥基之至少 1 種的官能基之改性劑反應而進行改性的步驟。改性劑必須具有胺基、烷氧基矽基或羥基作為官能基，只要不阻礙本發明之目的，則可具有其他之官能基，例如鹵素基、酮基、酯基、醯胺基、環氧基。

【0041】 具有胺基之改性劑並無特別限定，具體而言係可列舉在分子內具有胺基及會與聚合物活性末端鍵結之官能基，較佳係不具有活性氫之化合物。胺基並無特別限定，具體而言係以對鹼金屬為惰性的官能基為較佳，較佳係 2 取代胺基、亦即 3 級胺、經保護的 1 取代胺基、2 個氫被保護的胺基。又，經保護的 1 取代胺基或 2 個氫被保護的胺基之例係可列舉 1 取代胺基之 1 個氫或胺基之 2 個氫分別經三烷基矽基取代者。

【0042】 具有烷氧基矽基的改性劑並無特別限定，具體而言，可列舉在分子內具有複數個烷氧基矽基的化合物(在此係包含具有鍵結有複數個烷氧基的矽

基之化合物)、及在分子內具有烷氧基矽基及會與聚合物活性末端進行鍵結之官能基的化合物。又，此等較佳係不具有活性氫的化合物。

【0043】 會形成羥基之改性劑並無特別限定，具體而言係可列舉：具有會與聚合物活性末端進行鍵結且在鍵結反應後會生成羥基之官能基的化合物、具有不會與聚合物活性末端鍵結且藉由在其後水解等之反應而生成羥基的官能基之化合物，以不具有活性氫的化合物為較佳。

具有在鍵結反應後會生成羥基之官能基的化合物係可列舉具有酮基、酯基、醯胺基、環氧基等之化合物。又，具有在鍵結反應後藉由水解等之反應而生成羥基的官能基之化合物係可列舉具有烷氧基矽基、胺基矽基等之化合物。

【0044】 改性劑之具體的例子表示於下。會與聚合物活性末端進行鍵結而在聚合物之末端形成胺基的化合物並無特別限定，可例示 N,N'-二環己基碳二亞胺等 C＝N 雙鍵化合物。

會與聚合物活性末端進行鍵結而在聚合物之末端形成胺基及羥基的化合物並無特別限定，可例示：N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮)、N,N,N',N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮等具有胺基的酮化合物；N,N'-二甲基咪唑啉酮(N,N'-dimethylimidazolidinone)、N-甲基吡咯啶酮等環狀尿素化合物；環狀醯胺，亦即內醯胺化合物；N,N,N',N'-四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷等含有胺基的環氧化合物；日本特開 2001-131227 記載之具有含氮雜環式基的環氧化合物等。

會與聚合物活性末端進行鍵結而在聚合物之末端形成烷氧基矽基的化合物並無特別限定，可例示：三甲氧基氯矽烷、三乙氧基氯矽烷、二苯氧基二氯矽烷

等鹵化烷氧基矽烷化合物；雙(三甲氧基矽基)乙烷、雙(3-三乙氧基矽基丙基)乙烷等多官能烷氧基矽烷化合物等。

會與聚合物活性末端進行鍵結而在聚合物之末端形成烷氧基矽基及羥基之化合物並無特別限定，可例示：在分子內具有環氧基及烷氧基矽基之聚矽氧烷化合物等，例如 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷。

【0045】 會與聚合物活性末端進行鍵結而在聚合物之末端形成胺基及烷氧基矽基的化合物並無特別限定，可例示：3-二甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-二甲基胺基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-二甲基胺基丙基三乙氧基矽烷、雙(3-三甲氧基矽基丙基)甲基胺、雙(3-三乙氧基矽基丙基)甲基胺等鍵結有具有胺基取代基的烷基的烷氧基矽烷化合物；N-[3-(三乙氧基矽基)-丙基]-N,N'-二乙基-N'-三甲基矽基-乙烷-1,2-二胺、3-(4-三甲基矽基-1-六氫吡啡基)丙基三乙氧基矽烷等 WO2007／034785 號記載的鍵結有經保護之 1 取代胺基的烷氧基矽烷化合物；N-[2-(三甲氧基矽烷基)-乙基]-N,N',N'-三甲基乙烷-1,2-二胺、1-[3-(三乙氧基矽烷基)-丙基]-4-甲基六氫吡啡、2-(三甲氧基矽烷基)-1,3-二甲基咪唑啶、雙-(3-二甲基胺基丙基)-二甲氧基矽烷等 WO2008／013090 記載的鍵結有複數之取代胺基的烷氧基矽烷化合物；1,4-雙[3-(三甲氧基矽基)丙基]六氫吡啡、1,4-雙[3-(三乙氧基矽基)丙基]六氫吡啡等 WO2011／040312 記載的鍵結有含氮雜環的烷氧基矽烷化合物；3-[N,N-雙(三甲基矽基)胺基]丙基三甲氧基矽烷、3-[N,N-雙(三甲基矽基)胺基]丙基甲基二乙氧基矽烷、2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-三乙氧基矽基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷等 WO2011／129425 號記載的鍵結有氮雜矽烷基的烷氧基矽烷化合物等。

會與聚合物活性末端進行鍵結而在聚合物之末端形成羥基的化合物並無特別限定，可例示：環氧乙烷、環氧丙烷等環氧化合物；二苯甲酮等酮化合物等。

【0046】藉由上述之製造方法所得到的本發明之改性乙烯基芳香族共聚物係藉由反應性之選自由胺基、烷氧基矽基、羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基而被改性。因而，可單獨成形、並硬化，但宜為將其他之聚合性樹脂利用於官能基改性及高分子量之多分支成分合成。尤其，本發明之改性乙烯基芳香族共聚物係在欲獲得共軛二烯化合物單獨、及／或共軛二烯化合物與其他單體共聚合而成的共軛二烯系共聚物(橡膠)時，為了官能基改性及高分子量之多分支成分合成而使用。

本發明之改性乙烯基芳香族共聚物，當使反應開始時，若使(c)成分或(d)成分與有機鹼金屬化合物反應，則會生成(c)成分或(d)成分與複數個有機鹼金屬化合物反應而得之會成為複數個分支鏈的起點之多分支成分。將該源自(c)成分或(d)成分之多分支成分之比例定義為源自起始劑之多官能結構度，並以相對於原料之(c)成分或(d)成分的總量之莫耳分率來表示。源自起始劑之多官能結構度較佳係 0.50 以上，更佳係 0.70 以上。再更佳係 0.80 以上，特佳係 0.90 以上。藉由使源自起始劑之多官能結構度設為 0.50 以上，可提高改性劑之導入量，故在共軛二烯系(共)聚合物之改性中使用該聚合物時，因兼具填充劑之分散性與耐磨耗性，故為較佳。

【0047】本發明之改性共聚物係作為共軛二烯系(共)聚合物(橡膠)之改質劑而言為優異。其詳細的機制並不明確，但推測係藉由在本發明之改性共聚物中導入適當的量之官能基，而橡膠被改質，並成為改性共軛二烯系共聚物(改性橡

膠)，此容易集中於補強性填充劑附近，且補強性填充劑之補強效果變大，而與所得到的交聯物之耐磨耗性的提升有相關。

又，推測係藉由經介改性橡膠，而本發明之改性共軛二烯系共聚物與補強性填充劑之親和性會提高，樹脂組成物中之補強性填充劑等各成分的分散狀態，就為了所得到的交聯物之物性提升(例如，耐磨耗性之提升、操縱安定性之提升、乾地抓地力性能、濕地抓地力性能)而言，變得理想。

另一方面，若作為改性共軛二烯系共聚物而言其官能基數過大，則因吸附在補強性填充劑之共聚物彼此間的交互作用，而變得會使補強性填充劑凝集，推測該共聚物係無助於改性共軛二烯系共聚物與補強性填充劑之親和性提升者。

【0048】改性乙烯基芳香族系共聚物每一分子之平均官能基數係可從改性乙烯基芳香族系共聚物(A)之官能基的當量(g／eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 Mn，依據下述數式(1)而求出。

每一分子之平均官能基數＝[(數量平均分子量 Mn)／(二乙烯基芳香族化合物單元及單乙烯基芳香族化合物之平均分子量)]／(官能基之當量)　　(1)

又，改性乙烯基芳香族系共聚物(A)之官能基的當量係意指鍵結於每 1 個官能基之二乙烯基芳香族化合物單元及單乙烯基芳香族化合物之質量。官能基之當量係可使用 ^{1}H-NMR 或 ^{13}C-NMR 並從源自官能基之尖峰與源自聚合物主鏈之尖峰的面積比而計算出。

【0049】改性乙烯基芳香族系共聚物(A)中之每一分子的平均官能基數係以 2 至 20 個為較佳。更佳係 2 至 10 個。特佳係 2 至 5 個。若每一分子之平均官能基數為超過 20 個，則有在使補強性填充劑(D)分散時之黏度的上昇、加工性變差，且所得到的交聯物之耐磨耗性亦降低之傾向。每一分子之平均官能基數低於

2個時，缺乏補強性填充劑(D)之分散性效果，補強性填充劑(D)等之分散狀態就為了所得到的交聯物之物性提升而言，有不會變得理想的傾向。又，被加成於改性乙烯基芳香族系共聚物(A)中之具有選自胺基、烷氧基矽基、羥基的至少1種之官能基的改性劑之導入量係例如可使用核磁共振光譜法等之各種分析機器而求得。

【0050】本發明之改性乙烯基芳香族共聚物係含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)及具有2至4個之碳數1至3的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元0.5至35.0莫耳%。

在結構單元為僅由源自(a)、(b)、(c)及(d)之結構單元所構成的情形，相對於源自(a)、(b)、(c)及(d)之結構單元的總和，源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)及具有2至4個之碳數1至3的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元係成為0.005至0.35。該莫耳分率係依下述數式(2)計算。

$$[(c)+(d)]／[(a)+(b)+(c)+(d)] \qquad (2)$$

(其中，(a)：源自單乙烯基芳香族化合物(a)之結構單元的莫耳分率，(b)：源自共軛二烯化合物(b)之結構單元的莫耳分率，(c)：源自二乙烯基芳香族化合物(c)之結構單元的莫耳分率，及(d)：源自具有2至4個之碳數1至3的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元之莫耳分率)

上述莫耳分率之較佳的下限係0.006，更佳係0.007。又，較佳的上限係0.35，更佳係0.30。最適宜係0.01至0.25。

又，在包含源自(a)、(b)、(c)及(d)以外的結構單元之情形下，較佳的含有率之下限係0.2莫耳%，更佳係0.4莫耳%，再更佳係0.6莫耳%。又，較佳的上限係35莫耳%，更佳係30莫耳%，再更佳係25莫耳%。

【0051】 本發明之改性乙烯基芳香族共聚物係含有源自選自由單乙烯基芳香族化合物(a)及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元 65.0 至 99.5 莫耳%。就莫耳分率而言，為 0.65 至 0.995。較佳的下限係 0.70。更佳的下限係 0.75。又，較佳的上限係 0.994，更佳係 0.993。最適宜係 0.75 至 0.99。

【0052】 在僅由結構單元(a)、(b)、(c)及(d)所構成時，源自選自由單乙烯基芳香族化合物(a)及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元的莫耳分率係依下述數式(3)計算。

$$[(a)+(b)]／[(a)+(b)+(c)+(d)] \qquad (3)$$

(其中，(a)、(b)、(c)及(d)係與數式(2)為相同意義)

又，在包含源自(a)、(b)、(c)及(d)之結構單元以外的結構單元之情形下，源自(a)及(b)之結構單元的較佳之莫耳分率為上述之範圍。

【0053】 在本發明之改性乙烯基芳香族共聚物中，除了上述結構單元以外，還可含有其他之結構單元。其他之結構單元的詳細內容係可從製造方法之說明來瞭解。

【0054】 本發明之改性乙烯基芳香族共聚物之 Mn(使用凝膠滲透層析所測定的標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量)係 500 至 30,000。較佳的下限係 600，更佳係 700，再更佳係 800，特佳係 900。另一方面，較佳的上限係 25,000，更佳係 20,000，再更佳係 15,000，特佳係 10,000。若 Mn 為未達 500，則因在共聚物中所含有的官能基量減少，故有與共軛二烯系共聚物的活性末端之反應性降低的傾向，又，若超過 30,000，則除了容易生成凝膠以外，尚有成形加工性、拉伸破裂延伸度降低之傾向。分子量分布(Mw／Mn)之較佳的上限係 10.0 以下，更

佳係 5.0 以下。特佳係 3.0。若 Mw／Mn 為超過 10.0，則除了有共聚合橡膠之加工特性變差之傾向以外，尚有產生凝膠之傾向。

【0055】 本發明之改性乙烯基芳香族共聚物係可溶於選自甲苯、二甲苯、四氫呋喃、二氯乙烷或氯仿之溶劑，但就有利上而言係對上述溶劑之任一者皆可溶。而且，可為於此等溶劑 100g 中溶解 50g 以上者。更佳係溶解 80g 以上者。

【0056】 所得到的本發明之改性乙烯基芳香族共聚物因具有反應性之選自由胺基、烷氧基矽基、羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基，故可單獨成形、並使其硬化，但宜為將其他之聚合性樹脂利用於官能基改性及高分子量之多分支成分合成。尤其，本發明之改性乙烯基芳香族共聚物係在欲獲得共軛二烯化合物單獨、及／或使共軛二烯化合物與其他單體共聚合而成的共軛二烯系共聚物(橡膠)時，為了官能基改性及高分子量之多分支成分合成而使用。

【0057】 藉由使作為原料之本發明的多官能乙烯基芳香族共聚物(A)與 1)共軛二烯化合物(B)、或 2)共軛二烯化合物(B)及芳香族乙烯基化合物(C)共聚合，可獲得依據本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物之具有分支高分子型改性基(A)的改性共軛二烯系共聚物。當不使用芳香族乙烯基化合物(C)時，可獲得如丁二烯橡膠或異戊二烯橡膠等改性二烯系橡膠，藉由使用芳香族乙烯基化合物(C)，可獲得如改性 SBR 等改性共軛二烯系共聚物。此等改性共軛二烯系共聚物因顯示橡膠之特性，故亦稱為改性共聚物橡膠。

【0058】 欲獲得本發明之改性共軛二烯系共聚物的聚合步驟係由聚合步驟及末端改性步驟所構成；其中該聚合步驟係使用鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物作為聚合起始劑，並使共軛二烯化合物(B)進行聚合、或使共軛二烯化合物(B)及芳香族乙烯基化合物(C)進行共聚合，而獲得具有活性末端之共軛二烯系共

聚物；該末端改性步驟係導入依據前述改性乙烯基芳香族系共聚物之分支高分子型改性基(A)。

【0059】共軛二烯化合物(B)係可列舉例如：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。此等之中，以 1,3-丁二烯、異戊二烯為較佳。此等係可單獨使用，亦可組合 2 種以上而使用。

【0060】芳香族乙烯基化合物(C)係可將苯乙烯、α-甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、乙烯基二甲苯、4-環己基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、第三丁氧基二甲基矽基苯乙烯及異丙氧基二甲基矽基苯乙烯等單獨使用或組合 2 種以上而使用，但此等之中，尤其以苯乙烯為較佳。

【0061】使用 1,3-丁二烯作為共軛二烯化合物(B)，並使用苯乙烯作為芳香族乙烯基化合物時，可獲得所謂的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。又，不使用苯乙烯作為芳香族乙烯基化合物時，使用 1,3-丁二烯作為共軛二烯化合物(B)時，可獲得所謂的丁二烯橡膠(BR)。使用異戊二烯作為共軛二烯化合物(B)，且無芳香族乙烯基化合物(C)之結構單元時，會成為異戊二烯橡膠(IR)。其中，若具有苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)結構，則耐磨耗性、耐熱性、耐老化性優異，而尤其較佳。

【0062】在本發明之改性共軛二烯系共聚物的製造方法中，聚合步驟及末端改性步驟係可與上述之改性乙烯基芳香族共聚物的聚合步驟及末端改性步驟同樣地進行。在聚合步驟中使用之聚合起始劑、在末端改性步驟中使用之具有官能基之化合物，亦可使用上述之聚合起始劑、具有官能基之化合物。

【0063】該聚合中，共軛二烯化合物(B)之聚合或共聚合較佳係在惰性溶劑中藉由溶液聚合進行。聚合溶劑並無特別限定，例如，可使用飽和烴、芳香族烴

等烴系溶劑。具體而言係可列舉：丁烷、戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、乙基環己烷、十氫萘等脂環族烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴及由此等之混合物所構成的烴系溶劑。

上述之共軛二烯系化合物及聚合溶劑較佳係事先使用有機金屬化合物而分別單獨處理、或者處理此等之混合液。藉此，可處理共軛二烯化合物或聚合溶劑所含的重烯類或炔類。其結果，變得可獲得高濃度之具有活性末端的聚合物，並變得可達成高的改性率。

【0064】使共軛二烯化合物(B)、或共軛二烯化合物(B)與芳香族乙烯基化合物(C)進行共聚合時之聚合溫度係只要為會進行活性陰離子聚合之溫度即可，並無特別限定，但從生產性之觀點而言，以 0°C以上為較佳，從充分確保對於聚合終止後的活性末端之具有由本發明之前述式(2)及／或式(3)所示的矽烷系官能基所構成的結構單元(c)之改性乙烯基芳香族系共聚物之反應量的觀點而言，以 120°C以下為較佳。更佳係 50 至 100°C。

使共軛二烯化合物(B)、或共軛二烯化合物(B)與芳香族乙烯基化合物(C)進行共聚合時之聚合形式並無特別限定，可由分次式(亦稱為「批式」)、連續式等聚合形式進行。在連續式中，可使用 1 個或 2 個以上經連結的反應器。反應器係可使用附攪拌機之槽型、管型等者。在分次式中，所得到的聚合物之分子量分布一般係狹窄，在 Mw／Mn 容易成為 1.0 以上且未達 1.8。又，在連續式中，一般係分子量分布廣，在 Mw／Mn 容易成為 1.8 以上且 3 以下。

【0065】本發明之改性共軛二烯系共聚物的重量平均分子量(聚苯乙烯換算)係考量加工性、物性而以 10 萬至 200 萬為較佳，以 15 萬至 100 萬為更佳。

重量平均分子量係可使用利用了以聚苯乙烯系凝膠作為填充劑之管柱的 GPC 而測定層析圖，並藉由使用了標準聚苯乙烯之檢量線而求出。

在藉由凝膠滲透層析(GPC)測定所得到的微分分子量分布曲線中，當將總面積設為 100%時，具有最低分子量側之尖峰的 3 倍以上(3Mp 以上)之數量平均分子量(Mn)的區域之面積可為 20%以上。更佳係 40 面積%以上。特佳係 60 面積%以上。

【0066】本發明之改性共軛二烯系共聚物係可含有源自改性乙烯基芳香族系共聚物之結構單元(A1)0.001 至 6 重量%、源自共軛二烯化合物之結構單元(B1)29 至 99.999 重量%及源自芳香族乙烯基化合物之結構單元(C1)0 至 70 重量%。

源自改性乙烯基芳香族系共聚物(A)之結構單元(A1)較佳係 0.001 至 5 重量%，更佳係 0.005 至 5 重量%，再更佳係 0.01 至 5 重量%，最適宜係 0.001 至 1 重量%。源自共軛二烯化合物(B)之結構單元(B1)係 29 至 99.999 重量%，較佳係 80 至 99.999 重量%，更佳係 90 至 99.995 重量%，再更佳係 95 至 99.99 重量%。

使用芳香族乙烯基化合物(C)時，結構單元(A1)係與上述為相同之範圍，結構單元(B1)係 30 至 97.999 重量%，較佳係 45 至 94.995 重量%，再更佳係 55 至 89.99 重量%。源自芳香族乙烯基化合物(C)之結構單元(C1)係 2 至 50 重量%，較佳係 5 至 45 重量%，再更佳係 10 至 40 重量%。

【0067】改性共軛二烯系共聚物之微結構(順式、反式、乙烯基鍵結量)係可藉由極性化合物等之使用而任意地改變，但在末端被改性之前的狀態中，在共軛二烯單元中所占有的乙烯基鍵結(1,2-鍵結)之含量係以 10 至 80 莫耳%為較佳。將本發明之改性共軛二烯系共聚物作為後述之樹脂組成物，進一步使此交聯，使

用來作為汽車輪胎時，為了使滾動阻力性能與耐磨耗性高度地均衡，係以 20 至 75 莫耳%為較佳，以 25 至 75 莫耳%為更佳，以 25 至 70 莫耳%為再更佳。最適宜係 25 至 45 莫耳%。此時，在共軛二烯鍵結單元中所占有的順式鍵結與反式鍵結之質量比係以順式鍵結／反式鍵結＝1／1.1 至 1.5 為較佳。

【0068】藉由上述之聚合方法所得到的改性共軛二烯系共聚物之聚合物溶液中，可依需要而添加反應停止劑。反應停止劑係可使用例如：甲醇、乙醇、丙醇等醇類；硬脂酸、月桂酸、辛酸等有機酸；水等。

【0069】在進行改性共軛二烯系共聚物之聚合反應後，可依需要而使聚合物所含有的金屬類進行去灰。去灰之方法係可使用例如使水、有機酸、無機酸、過氧化氫等氧化劑等接觸聚合物溶液而萃取金屬類，並在此之後分離水層之方法。

【0070】如上述之方式所得到的改性共軛二烯系聚合物當以溶液的形式而得到時，可依需要而加入抗氧化劑、添加劑之後，以通常之方法進行溶劑之除去、乾燥。藉此，可作為後述之樹脂組成物的原料。具體而言，由蒸氣氣提(stripping)及脫水乾燥所進行的方法、由滾筒乾燥機、驟蒸發及排氣式擠壓機所進行的直接脫去法等。

【0071】抗氧化劑並無特別限定，而可使用公知者。抗氧化劑係可列舉酚系安定劑、磷系安定劑、硫系安定劑等。若具體地進行例示，例如，較佳係 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯(BHT)、正十八烷基-3-(4’-羥基-3’,5’-二-第三丁基苯酚)丙酸酯、2-甲基-4,6-雙[(辛基硫基)甲基]苯酚等抗氧化劑。

【0072】 可依需要，為了去除離子性物質、或者進行中和，而加入水、甲醇、乙醇、異丙醇等醇，或加入硬脂酸、油酸、肉豆蔻酸、月桂酸、癸酸、檸檬酸、蘋果酸等羧酸、無機酸水溶液、碳酸氣等作為添加劑。

【0073】 本發明之樹脂組成物係含有：包含改性共軛二烯系聚合物 20 質量份以上之原料橡膠 100 質量份、及填充劑 5 至 200 質量份。

【0074】 原料橡膠 100 質量份中之改性共軛二烯系聚合物含量為 20 質量份以上，較佳係 40 質量份以上，更佳係 50 質量份以上，再更佳係 60 質量份以上。若為 20 質量份以上，則作為本發明之目的之填充劑分散性優異，在將本實施型態之樹脂組成物作為硫化組成物時，拉伸特性、黏彈性特性等性能優異，在使用來作為輪胎用之材料時，在該輪胎可獲得優異的燃料消耗性能、抓地力性能、耐磨耗性、剛性。又，該改性共軛二烯系聚合物之含量較佳係 90 質量份以下，更佳係 80 質量份以下。藉由設為 90 質量份以下，會降低本發明之未硫化的樹脂組成物之孟納(Mooney)黏度(亦稱慕尼黏度)而提高加工性。

【0075】 改性共軛二烯系聚合物以外之原料橡膠並無特別限定，可列舉例如：共軛二烯系聚合物或其氫化物、共軛二烯系化合物與乙烯基芳香族化合物之無規共聚物或其氫化物、共軛二烯系化合物與乙烯基芳香族化合物之嵌段共聚物或其氫化物、其他之共軛二烯系共聚物或其氫化物、非二烯系聚合物、天然橡膠等。

【0076】 共軛二烯系聚合物或其氫化物之具體例並無特別限制，可列舉例如丁二烯橡膠或其氫化物、異戊二烯橡膠或其氫化物等。

【0077】 共軛二烯系化合物與乙烯基芳香族化合物之無規共聚物或其氫化物的具體例並無特別限制，可列舉例如苯乙烯-丁二烯共聚合橡膠或其氫化物。

【0078】 共軛二烯系化合物與乙烯基芳香族化合物之嵌段共聚物或其氫化物的具體例並無特別限制，可列舉例如苯乙烯-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。

【0079】 其他之共軛二烯系共聚物或其氫化物之具體例並無特別限制，可列舉例如丙烯腈-丁二烯橡膠或其氫化物等。

【0080】 非二烯系聚合物並無特別限制，可列舉例如：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、丙烯酸橡膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠、氯化聚乙烯橡膠、表氯醇橡膠、α,β-不飽和腈-丙烯酸酯-共軛二烯共聚合橡膠、胺酯橡膠、多硫化橡膠等。

【0081】 在本發明中，改性共軛二烯系聚合物為改性苯乙烯-丁二烯橡膠時，其他之橡膠係以聚丁二烯為較佳。又，改性丁二烯系聚合物為改性聚丁二烯時，其他之橡膠係以天然橡膠或聚異戊二烯橡膠為較佳。

【0082】 從性能與加工特性之均衡性的觀點而言，上述之各種橡膠狀聚合物的重量平均分子量係以 2,000 至 2,000,000 為較佳，以 5,000 至 1,500,000 為更佳。又，亦可使用低分子量之所謂的液狀橡膠。此等橡膠狀聚合物係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。在此所謂之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(GPC)測定所得到的聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)。

【0083】 相對於原料橡膠，填充劑之使用量若使用較多之填充劑，則硬度、模數會上昇，依照用途而調整成所希望之物性。只要為該範圍內即可，填充劑之分散良好且加工性佳。在輪胎用途中，較佳係填充劑為 5 至 150 質量份，在鞋靴

用途中，較佳係 30 至 200 質量份。在本實施型態之範圍中係可從柔軟者至堅硬者廣泛地對應。

【0084】 在本發明之樹脂組成物中，相對於原料橡膠 100 質量份，包含選自由二氧化矽系無機填充劑、金屬氧化物、金屬氫氧化物及碳黑所組成的群組中之至少 1 種的補強性填充劑 0.5 至 200 質量份。

【0085】 在樹脂組成物中所含有的二氧化矽系無機填充劑較佳係使用以 SiO_2 或矽酸鹽作為構成單元之主成分的固體粒子。在此，所謂主成分係意指佔有整體之 50 質量%以上的成分，較佳係佔有 70 質量%以上的成分，更佳係佔有 90 質量%以上的成分。

【0086】 二氧化矽系無機填充劑之具體例係可列舉：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。二氧化矽系無機填充劑係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。又，亦可使用已將表面經疏水化的二氧化矽系無機填充劑、二氧化矽系無機填充劑與二氧化矽系以外之無機填充劑的混合物。此等之中，以二氧化矽及玻璃纖維為較佳，以二氧化矽為更佳。

【0087】 二氧化矽係可使用乾式二氧化矽、濕式二氧化矽、合成矽酸鹽二氧化矽等，但其等之中，從破壞特性之改良及抗濕式滑動性能的兼具為更優異之點而言，以濕式二氧化矽為較佳。

二氧化矽係使用 BET 比表面積為 50 至 500m^2／g 之二氧化矽。藉由調配如此的二氧化矽，可獲得優異的低燃料消耗性、耐磨耗性、濕式滑動性能及操作安定性。

其他，即使使用高的比表面積之二氧化矽亦即微粒徑二氧化矽，亦可使其良好地分散。微粒徑二氧化矽係可含有 CTAB(溴化鯨蠟基三甲基銨)比表面積為 180m^2／g 以上、BET 比表面積為 185m^2／g 以上之二氧化矽。平均一次粒徑例如為 25nm 以下。藉由調配如此之微粒徑二氧化矽，在本實施型態之樹脂組成物中，可獲得優異的低燃料消耗性、耐磨耗性、濕式滑動性能及操作安定性。

【0088】 微粒徑二氧化矽之凝集體(aggregate)大小並無特別限制，可設為 30nm 以上，藉由具有如此的凝集體大小，可具有良好的分散性，同時可賦予優異的補強性、低燃料消耗性、耐磨耗性、濕式滑動性能及操作安定性。凝集體大小係亦被稱為凝集體徑或最大頻率史托克斯(Stokes)等效徑者，相當於將複數個一次粒子連接所構成的二氧化矽之凝集體視為一個粒子時之粒徑者。凝集體大小係例如，可使用 BI-XDC(Brookhaven Instruments Corporation 製)等碟盤式離心沈澱式粒度分布測定裝置而測定。具體而言係可藉由日本特開 2011-132307 所記載的方法測定。

微粒徑二氧化矽之平均一次粒徑並無特別限制，較佳係 25nm 以下。

【0089】 在本發明的樹脂組成物中之上述微粒徑二氧化矽的調配量並無特別限制，相對於橡膠成分 100 質量份，較佳係 5 質量份以上，更佳係 15 質量份以上，再更佳係 20 質量份以上，又再更佳係 25 質量份以上，又再更佳係 30 質量份以上。若為 5 質量份以上，則可充分獲得調配有上述微粒子二氧化矽之效果。該微粒徑二氧化矽之調配量係 200 質量份以下，較佳係 100 質量份以下，更佳係 80 質量份以下，再更佳係 60 質量份以下，又再更佳係 55 質量份以下。若為 200 質量份以下，則可獲得實質上良好的加工性。

【0090】本發明之樹脂組成物較佳係更包含 BET 比表面積未達 185m^2／g 之二氧化矽或碳黑 5 至 100 質量份作為補強性填充劑的上述之樹脂組成物。

【0091】在本發明之樹脂組成物中，更佳係使用 BET 法氮吸附比表面積(N2SA)為未達 185m^2／g 之二氧化矽作為補強性填充劑，再更佳係使用未達 150m^2／g 之二氧化矽，較佳係使用 50m^2／g 以上。在該範圍中，補強性與分散性之均衡性佳。又，可依照用途而使用適合的粒徑者。

【0092】碳黑係從根據 ASTM 的橡膠用碳黑之分類而言有 N110、N220、N330、N339、N550、N660 等，依照用途而選擇。藉由併用碳黑，可提高補強性並且在使用於輪胎胎面用途時可提高乾地抓地力性能。碳黑較佳係使用 BET 法氮吸附比表面積(N2SA)為未達 185m^2／g 者，較佳係 30m^2／g 以上，更佳係 50 至 130m^2／g 之範圍。在該範圍中，補強性與分散性之均衡性佳。使用於輪胎胎面用途時，再更佳係 N220、N330、N339。

【0093】再者，在本發明之樹脂組成物中，除了上述之二氧化矽以外，還可更使用其他補強性填充劑。其他補強性填充劑並無特別限制，但作為補強性填充劑之金屬氧化物較佳係以化學式 MxOy(M 係表示金屬原子，x、y 係分別表示 1 至 6 之整數)作為構成之主成分的固體粒子。在此，所謂主成分係意指佔有整體之 50 質量%以上的成分，較佳係佔有 70 質量%以上的成分，更佳係佔有 90 質量%以上的成分。

金屬氧化物係例如，可使用氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅等。

就作為補強性填充劑之金屬氫氧化物而言，可列舉例如氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋯等。

上述之作為其他補強性填充劑之金屬氧化物或金屬氫氧化物係可單獨使用1種，亦可併用2種以上。又，亦可使用與此等以外之無機填充劑的混合物。

【0094】 在本發明之樹脂組成物中係可使用矽烷偶合劑。矽烷偶合劑並無特別限制，例如在分子中具有二氧化矽親和部及聚合物親和部之兩者的化合物，可列舉例如硫醚系化合物、巰基系化合物、乙烯基系化合物、胺基系化合物、環氧丙氧基系化合物、硝基系化合物、氯系化合物等。

硫醚系化合物係可列舉例如：雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫醚、雙(2-三乙氧基矽基乙基)四硫醚、雙(3-三甲氧基矽基丙基)四硫醚、雙(2-三甲氧基矽基乙基)四硫醚、雙(3-三乙氧基矽基丙基)三硫醚、雙(3-三甲氧基矽基丙基)三硫醚、雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫醚、雙(3-三甲氧基矽基丙基)二硫醚、3-三甲氧基矽基丙基-N,N-二甲基硫基胺甲醯基四硫醚、3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲基硫基胺甲醯基四硫醚、2-三甲氧基矽基乙基-N,N-二甲基硫基胺甲醯基四硫醚、3-三甲氧基矽基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽基丙基苯并噻唑四硫醚、甲基丙烯酸3-三乙氧基矽基丙基酯單硫醚、甲基丙烯酸3-三甲氧基矽基丙基酯單硫醚、3-辛醯基硫基-1-丙基三乙氧基矽烷等。

巰基系化合物係可列舉例如：3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷等。

乙烯基系化合物係可列舉例如乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等。

胺基系化合物係可列舉例如 3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷等。

環氧丙氧基系化合物係可列舉例如γ-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

硝基系化合物係可列舉例如 3-硝基丙基三甲氧基矽烷、3-硝基丙基三乙氧基矽烷等。

氯系化合物係可列舉例如 3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、2-氯乙基三甲氧基矽烷、2-氯乙基三乙氧基矽烷等。

其他化合物係可列舉例如辛基三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷等。

【0095】 此等矽烷偶合劑劑係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。此等矽烷偶合劑劑之中，從補強效果大的觀點而言，以硫醚系化合物及巰基系化合物等含有硫的矽烷偶合劑為較佳，以雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫醚、雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-巰基丙基三甲氧基矽烷為更佳。

相對於二氧化矽 100 質量份，矽烷偶合劑之調配量為 1 至 20 質量份，較佳係 2 至 15 質量份。若以該範圍調配矽烷偶合劑，則可更改善二氧化矽之分散性，加工性變佳，並且耐磨耗性提高等硫化橡膠之性能受到改良。

【0096】 在本發明之樹脂組成物中，藉由使用塑化劑，可調整硬度、模數之調整。塑化劑並無特別限制，但例如，可使用與上述之伸展油為相同之油，其他，還可使用各種之天然物油、合成油、低分子量聚合物等。又，可使用公知之加工助劑。

【0097】本發明之樹脂組成物係可添加硫化劑(交聯劑)、調配劑等，而製成進一步施加了交聯處理的樹脂組成物。如此之交聯劑並無特別限制，但例如，可使用硫系硫化劑、有機過氧化物等。

硫系硫化劑並無特別限制，但例如，可使用硫、嗎福林二硫醚等，有機過氧化物例如，可使用苯甲醯基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、第三丁基異丙苯基過氧化物、異丙苯氫過氧化物等。

硫化劑之使用量並無特別限定，相對於共軛二烯系共聚物 100 質量份，以 0.01 至 20 質量份為較佳，以 0.1 至 15 質量份為更佳。硫化方法係可應用以往公知之方法，硫化溫度係例如，以 120℃至 200℃為較佳，以 140℃至 180℃為更佳。

依需要，可調配硫化促進劑或硫化助劑，硫化促進劑並無特別限制，例如，可使用含有碸烯醯胺系、噻唑系、秋蘭姆(thiuram)系、硫脲系、胍系、二硫胺甲酸系、醛-胺系或醛-氨系、咪唑啉系、或者黃原酸酯系硫化促進劑之中至少 1 種。

【0098】再者，可依需要而調配硫化助劑，硫化助劑並無特別限制，例如，可使用氧化鋅、硬脂酸等。又，再者，可使用老化抑制劑。

【0099】本發明之樹脂組成物係可藉由混合上述各成分而進行製造。

有關混合改性共軛二烯系共聚物、選自由二氧化矽系無機填充劑、金屬氧化物、金屬氫氧化物及碳黑所組成的群組中之至少 1 種的補強性填充劑、以及依期望之矽烷偶合劑的方法並無特別限定。可列舉例如：使用開口輥(open roll)、班布里(Banbury)混合機、捏合機、單軸螺桿擠壓機、2 軸螺桿擠壓機、多軸螺桿擠壓機等一般的混合機的熔融混練方法；使各成分溶解混合後，加熱除去溶劑之方法等。此等之中，從生產性、混練性佳之觀點而言，較佳係由輥、班布里混合機、

捏合機、擠壓機所進行的熔融混練法。又，一次混練橡膠成分與各種調配劑之方法、分成複數次而進行混合的方法之任一者皆可應用。

【0100】 在本發明中，有關對填充材表面之聚合物濃縮能的程度，係可由改性共軛二烯系聚合物在 25°C下的結合橡膠(bound rubber)量(結合橡膠生成能)來表示。從耐磨耗性及破壞強度之改善的觀點而言，上述之混練終止後的樹脂組成物中之結合橡膠量係以 15 質量%以上為較佳，以 20 質量%以上為更佳。

【0101】 樹脂組成物係可設為藉由硫化劑施予了硫化處理之硫化組成物。硫化劑係例如，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、多胺化合物、硫、硫化合物。硫化合物係包含一氯化硫、二氯化硫、二硫醚化合物、高分子多硫化合物等。

【0102】 硫化時係可依需要而使用硫化促進劑。硫化促進劑係可使用以往公知之材料，可列舉例如：硫烯醯胺系、胍系、秋蘭姆(thiuram)系、醛-胺系、醛-氨系、噻唑系、硫脲系、二硫胺甲酸酯系等硫化促進劑。硫化助劑係可使用氧化鋅、硬脂酸等。

【0103】 在本發明態之樹脂組成物中，為了謀求加工性之改良，可調配橡膠用軟化劑。橡膠用軟化劑係以礦物油、液狀或低分子量之合成軟化劑為合適。

【0104】 為了謀求橡膠之軟化、增容、加工性之改良而使用的被稱為加工油(process oil)或增量油(extender oil)之礦物油系橡膠用軟化劑為芳香族環、環烷環、及石蠟鏈之混合物，石蠟鏈之碳數在全碳中佔有 50%以上者被稱為石蠟系，環烷環碳數為 30 至 45%者被稱為環烷系，芳香族碳數超過 30%者被稱為芳香族系。在本實施型態中使用的橡膠用軟化劑係以環烷系及／或石蠟系者為較佳。

【0105】 橡膠用軟化劑之調配量並無特別限定，相對於共軛二烯系共聚物100質量份，以10至80質量份為較佳，以20至50質量份為更佳。

【0106】 在本發明之樹脂組成物中，在無損及本實施型態之目的的範圍內，可使用上述以外之軟化劑或填充劑，還可使用耐熱安定劑、抗靜電劑、耐候安定劑、老化抑制劑、著色劑、滑劑等各種添加劑。填充劑具體而言係可列舉碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋁、硫酸鋇等。

為了調節作為目的之製品的硬度、流動性，依需要而進行調配之軟化劑係可列舉例如：流動石蠟、蓖麻油、亞麻仁油等。耐熱安定劑、抗靜電劑、耐候安定劑、老化抑制劑、著色劑、滑劑係可應用公知之材料。

【0107】 本發明之樹脂交聯物係藉由使樹脂組成物進行交聯處理而得到。例如，輪胎係使樹脂組成物依照輪胎之形狀(例如，胎面形狀)而擠壓加工並成形，並使此在硫化機中進行加熱加壓，而製造胎面，並藉由組裝該胎面與其他零件，可製造作為目的之輪胎。

【0108】 本發明之樹脂組成物係製作為樹脂交聯物時，機械性強度及耐磨耗性優異。因此，如同上述，可適合應用於低燃料消耗輪胎、大型輪胎、高性能輪胎等輪胎的胎面、或胎壁構件等結構構件。又，結構構件之外，亦可適合使用於橡膠帶、橡膠管、鞋靴用材料等。

[實施例]

【0109】 以下，藉由實施例具體地說明本發明，但本發明係不受此等之實施例所限定。又，各例中之份只要無特別記載時，皆為重量份，各物性之評估係依據以下所示的方法進行。

【0110】 1)分子量及分子量分布、以及多分支成分之面積(%)及 3Mp 以上之面積 (%)

分子量及分子量分布測定係使用 GPC(Tosoh 製、HLC-8220GPC)，並使用 Tosoh 製、TSKgel MultiporeH$_{XL}$-M：2 根、TSKgel G1000H$_{XL}$：1 根作為分析管柱，保護管柱使用 TSKguardcolumn MP(XL)：1 根，溶劑使用四氫呋喃(THF)，流量 1.0ml／分鐘，管柱溫度 38℃，使用由單分散聚苯乙烯所得到的檢量線來實施。

又，改性共軛二烯系共聚物之多分支成分的面積(%)係如圖 1 所示，表示未進行偶合化之無分支的二烯系共聚物之尖峰頂部分子量 Mp 之 2 倍分子量(2Mp)以上的分子量範圍之面積%。再者，3Mp 以上之面積 (%)係表示未進行偶合化之無分支的二烯系共聚物之尖峰頂部分子量 Mp 的 3 倍分子量(3Mp)以上之分子量範圍的面積%。

【0111】 2)改性乙烯基芳香族共聚物之結構

使用日本電子製 JNM-LA600 型核磁共振光譜裝置，依據 ^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析來決定。使用氯仿-d$_1$ 作為溶劑，並使用四甲基矽烷之共振線作為內部標準。

3)溶劑可溶性(環己烷)

使改性乙烯基芳香族系共聚物 5.0g 溶解於環己烷 95.0g 中，以玻璃過濾器進行過濾，以 30g 之環己烷洗淨過濾後之玻璃過濾器，使玻璃過濾器在 60℃下真空乾燥。而且，計算出前述過濾器上之聚合物成分的重量，聚合物成分之乾燥重量為未達 0.025g 時設為○，0.025g 以上且未達 0.25g 時設為△，0.25g 以上時設為×。

【0112】 4)孟納黏度

依據 JIS K6300-1，以 L 形轉子、預熱 1 分鐘、轉子運轉時間 4 分鐘、在溫度 100℃下求出。

5)凝膠成分

在使共聚物橡膠 0.5g 溶解於甲苯 100mL 而成之試樣中，添加 0.2wt%之蘇丹 III 甲苯溶液 1.0g，放置 1 小時。使該試樣溶液以 0.2μm 之 PTFE 製膜濾器進行過濾，並使膜濾器在 40℃下真空乾燥。以目視觀察乾燥後之膜濾器上的經蘇丹 III 著色後的凝膠成分，凝膠成分為 0 個時設為○，1 至 5 個時設為△，6 個以上時設為×。

【0113】 6)熱重量測定(TGA)

依據 JIS K7120 來進行，並求出在 350℃之重量減少(TGA_{350})。

【0114】 7)霧度(Haze)

將使共聚物橡膠 0.5g 溶解於甲苯 100g 而成之試樣置入於石英光析管中，對其霧度(濁度)，以甲苯作為基準試樣，並使用積分球式光線穿透率測定裝置(日本電色公司製、SZ-Σ90)而測定霧度值。

【0115】 8)共軛二烯系共聚物(SBR)之乙烯基鍵結的含量

將試料製作為二硫化碳溶液，並使用溶液光析管，在 600 至 1000cm^{-1} 之範圍測定紅外線光譜，藉由預定之波數的吸光度而依據 Hampton(苯乙烯-丁二烯共聚物)之方法的計算式，求出共軛二烯系共聚物(SBR)中之乙烯基鍵結量(%)。裝置係使用 Perkin Elmer 公司製之 Spectrum100。

【0116】 9)結合橡膠(bound rubber)量

將混練後之未硫化橡膠 0.4g 切出成 2mm 見方，並與甲苯 50mL 一起置入於試樣管中，在室溫下靜置 48 小時。在此之後，以玻璃過濾器進行萃取，分別使

甲苯溶液部分與橡膠部分乾燥。而且，計算出前述過濾器上之橡膠部分的重量，作為結合橡膠量。進一步，使經乾燥之甲苯溶液部分溶解於氯仿中，以質子 NMR 計算出聚丁二烯之比例，藉由使用該值而從實際之調配份數進行反算，求出聚丁二烯之結合橡膠量。以比較例 3 之結合橡膠量作為 100 並以指數表示。

【0117】 10)拉伸強度

藉由 JIS K6251 之拉伸試驗法測定 300%模數，以比較例 3 所得到的交聯橡膠之測定值作為 100，並經指數化。指數值愈大，顯示拉伸強度愈優異。

【0118】 11)耐磨耗性

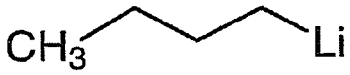
利用使用了依據 JIS K6264 之 Lambourn 型磨耗試驗機的方法，測定滑移率為 25%之磨耗量，以比較例 3 所得到的交聯橡膠之測定值作為 100，並經指數化。測定溫度係設為室溫。指數值愈大，耐磨耗性愈良好。

【0119】 在實施例中使用的原料或其簡稱係如同下列。

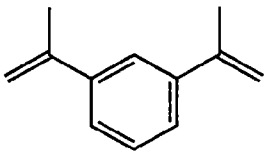
DVB-810；二乙烯基苯成分與乙基乙烯基苯成分之混合物；二乙烯基苯成分含有率 81.0wt%、日鐵 Chemical & Material 製

【0120】 實施例 1　改性乙烯基芳香族系共聚物(A-1)之合成

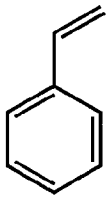
裝入乙基環已烷 270ml(210.3g)、助觸媒 2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 1.35ml (7.0mmol)，在 30℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰(下述結構式)2.24g(35.0 mmol)的正已烷溶液 21.9ml 之後，



花費 1 小時添加使已預先去除雜質之 1,3-二異丙烯基苯(下述結構式)2.77g (17.5mmol)溶解於乙基環已烷 40ml(31.2g)而成的溶液。直接，在 30℃下繼續攪拌 30 分鐘。

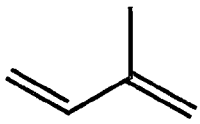


其次，花費 30 分鐘添加使苯乙烯(下述結構式)25.5g(0.245mol)溶解於乙基環己烷 10ml(7.8g)而成的溶液，起始第 1 階段之聚合。



由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 67℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

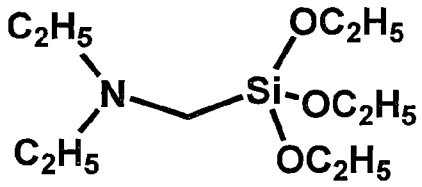
繼而，在反應器中添加異戊二烯(下述結構式)7.15g(105mmol)作為追加單體，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。



第 2 階段之聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，在終止第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 1940，Mw 為 2410，Mw／Mn 為 1.24。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)8.73g(35.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應結束後，添加中和劑琥珀酸 8.27g(70.0mmol)，攪拌之後，進行過濾。

在此，DEAMTES 係如下述結構式所示，為同時地具有烷氧基矽基與胺基之改性劑。



藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而經濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 41.74g(收率：98.0wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 A-1。

改性乙烯基芳香族系共聚物 A-1 之分析結果表示於表 1 中。

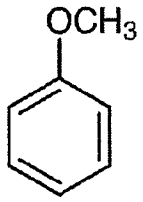
【0121】 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 A-1 之 Mn 為 2940，Mw 為 4140，Mw／Mn 為 1.41。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 A-1 中係含有源自二異丙烯基苯之結構單元 4.35 莫耳%(6.50wt%)、源自苯乙烯之結構單元 60.87 莫耳%(59.91wt%)、源自異戊二烯之結構單元 26.09 莫耳%(16.79wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)之結構單元 8.70 莫耳%(16.79wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子被導入 2.42 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)為 4.22 莫耳%(6.31wt%)，故多官能結構度(e1／c)為 0.97。在式(1)中，R^1 為苯基，R^2 為甲基，R^3 為正戊基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(A-1)中所含有的具有殘存乙烯基的源自二異丙烯基苯之結構單元為 1.31 莫耳%(1.92wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 93.6 莫耳%。

熱重量測定(TGA)之結果，在 350℃之重量減少(TGA_{350})為 0.64wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(A-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析

管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置而測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.02。

【0122】 比較例 1　改性乙烯基芳香族系共聚物(B-1)之合成

將二乙烯基苯(1,4-二乙烯基苯及 1,3-二乙烯基苯之混合物，以下之例亦相同)4.37 莫耳(630.2mL)、乙基乙烯基苯(1-乙基-4-乙烯基苯及 1-乙基-3-乙烯基苯之混合物，以下之例亦相同)3.34 莫耳(457.5mL)、苯甲醚(下述結構式)6.90 莫耳(749.9mL)、甲苯 345mL 置入於 3.0L 之反應器內，在 50°C下添加 103.5 毫莫耳(13.0mL)之三氟化硼之二乙基醚錯合物，反應 5 小時。



使聚合溶液以碳酸氫鈉水溶液停止之後，以純水洗淨油層 3 次，在 60°C下減壓去揮發，回收聚合物。秤量所得到的聚合物，確認獲得共聚物 B-1 945.3g。

【0123】 所得到的共聚物 B-1 之 Mn 為 624，Mw 為 2360，Mw／Mn 為 3.79，為無規共聚物。藉由進行 ^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，在共聚物 B-1 之 NMR 圖表中，觀察到在主鏈末端鍵結有源自苯甲醚之苯環的末端基之共振線。

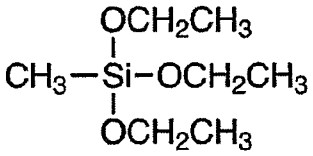
從元素分析結果及標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量計算出的可溶性多官能乙烯基芳香族聚合物之源自苯甲醚的結構單元之導入量係 1.6(個／分子)。又，含有源自二乙烯基苯之結構單元 61.3 莫耳%及源自乙基乙烯基苯之結構單元 38.7 莫耳%(末端結構單元除外)。在共聚物 B-1 中所含有的乙烯基含量為 34.8 莫耳%(末端結構單元除外)。再者，具有複數個源自前述式(1)所示的有機鹼金屬化合物之有機基的多官能結構單元(e1)係未被觀察到。

又，硬化物之 TMA 測定的結果，明確的 Tg 係未被觀察到，軟化溫度為 300℃以上。TGA 測定之結果，在 350℃之重量減少為 3.70wt%，耐熱變色性為○。

共聚物 B-1 係可溶於甲苯、二甲苯、THF、二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿，未看到凝膠之生成。

【0124】比較例 2　聚矽氧烷改性交聯聚合物粒子(C-1)之合成

在反應容器中裝填二乙烯基苯(純度 56%、殘餘之 38%為乙基乙烯基苯、殘餘之 6%為雜質，以下使用該二乙烯基苯)45 份、苯乙烯 55 份、十二烷基苯磺酸鈉 3 份、聚乙烯醇 0.5 份、離子交換水 1000 份、α,α'-偶氮異丁腈 0.7 份，藉由均質機以 15,000rpm 攪拌 60 分鐘而形成為均勻。其次，一邊吹入氮氣一邊加熱至 80℃，持續攪拌 3 小時，進行懸浮聚合，獲得聚合物粒子(C-0)。再者，使反應容器之溫度保持於 25℃之狀態將 pH 調整至 8.0，添加甲基三乙氧基矽烷(MTES：下述結構式)30 份，經過約 30 分鐘激烈攪拌。

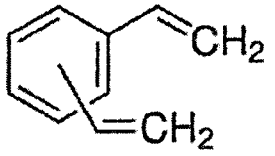


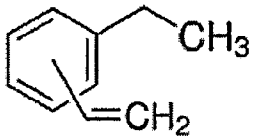
在此之後，使反應容器升溫至 70℃，並反應 3 小時而使縮合反應結束，製造交聯聚合物粒子 C-1。在該分散體中，未觀察到凝固物之產生。測定所得到的交聯聚合物粒子 a 之平均粒徑，結果，為 1.9μm。將完成的交聯聚合物粒子之水漿液經離心洗淨後，藉由 ESCA 進行元素分析，結果，觀察到 Si 元素之存在。

【0125】實施例 2　改性乙烯基芳香族系共聚物(D-1)之合成

裝入乙基環己烷 270ml(210.3g)、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 1.35ml(7.0mmol)，在 30℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 2.24g(35.0mmol)的正己烷溶液 21.9ml 之後，花費 1 小時添加使已預先去除雜質的 DVB-810(在下文表示二乙烯基苯、

乙基乙烯基苯之結構式)2.82g(二乙烯基苯(間-體與對-體之混合物)成分 17.5 mmol、乙基乙烯基苯(間-體與對-體之混合物)成分 4.16mmol)溶解於乙基環己烷 40ml(31.2g)而成的溶液。直接，在 30℃下持續攪拌 30 分鐘。





其次，花費 30 分鐘添加使苯乙烯 25.5g(0.245mol)溶解於乙基環己烷 10ml (7.8g)而成的溶液，起始第 1 階段之聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 62℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

再者，在反應器中添加作為追加單體之異戊二烯 7.15g(105mmol)，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。第 2 階段的聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，結束第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 1970，Mw 為 2630，Mw／Mn 為 1.34。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)8.73g(35.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應終止後，添加琥珀酸 8.27g(70.0mmol)，並攪拌之後，進行過濾。

藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而經濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 38.51g(收率：96.7wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 D-1。

改性乙烯基芳香族系共聚物 D-1 之分析結果表示於表 1 中。

【0126】所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 D-1 之 Mn 為 2650，Mw 為 3910，Mw／Mn 為 1.48。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 D-1 中，係含有源自二乙烯基苯之結構單元 4.50 莫耳%(5.34wt%)、源自乙基乙烯基苯之結構單元 1.03 莫耳%(1.27wt%)、源自苯乙烯之結構單元 60.25 莫耳%(59.84wt%)、源自異戊二烯之結構單元 25.82 莫耳%(16.77wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)之結構單元 8.61 莫耳%(16.77wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子被導入 2.33 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)之含量為 3.33 莫耳%(3.95wt%)，故多官能結構度(e1／c)為 0.74。在式(1)中，R^1 係苯基，R^2 係氫，R^3 係正戊基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(D-1)中所含有的具有殘存乙烯基之源自二乙烯基苯的結構單元之含量為 1.82 莫耳%(0.21wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 89.3 莫耳%。

熱重量測定(TGA)之結果，在 350℃之重量減少(TGA_{350})為 0.78wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(D-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置而測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.06。

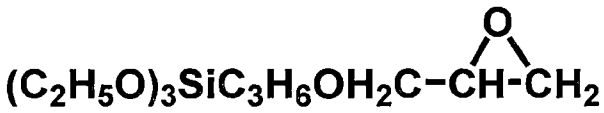
【0127】實施例 3　改性乙烯基芳香族系共聚物(E-1)之合成

裝入乙基環己烷 270ml(210.3g)、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 1.35ml(7.0mmol)，在 30℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 2.24g(35.0mmol)的正己烷溶液 21.9ml 之後，花費 1 小時添加使已預先去除雜質的 1,3-二異丙烯基苯 2.77g(17.5mmol)溶解於乙基環己烷 40ml(31.2g)而成的溶液。直接，在 30℃下持續攪拌 30 分鐘。

其次，花費 30 分鐘添加使苯乙烯 25.5g(0.245mol)溶解於乙基環己烷 10ml(7.8g)而成的溶液，起始第 1 階段之聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 64℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未被觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

再者，在反應器中添加作為追加單體之異戊二烯 7.15g(105mmol)，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。第 2 階段的聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，結束第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 2010，Mw 為 2490，Mw／Mn 為 1.24。

其次，添加下述結構式所示的 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES) 9.74g(35.0mmol)作為改性劑而使其改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。



聚合反應終止後，添加琥珀酸 8.27g(70.0mmol)，並攪拌之後，進行過濾。

藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而經濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 42.89g(收率：97.6wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 E-1。

改性乙烯基芳香族系共聚物 E-1 之分析結果表示於表 1 中。

【0128】 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 E-1 之 Mn 為 3170，Mw 為 4600，Mw／Mn 為 1.45。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認

了在改性乙烯基芳香族系共聚物 E-1 中，係含有源自二異丙烯基苯之結構單元 4.35 莫耳%(6.30wt%)、源自苯乙烯之結構單元 60.87 莫耳%(58.07wt%)、源自異戊二烯之結構單元 26.09 莫耳%(16.28wt%)、及源自 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)之結構單元 8.70 莫耳%(19.35wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子被導入 2.53 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)之含量為 4.26 莫耳%(6.17wt%)，故多官能結構度(e1／c)為 0.98。在式(1)中，R^1 係苯基，R^2 係甲基，R^3 係正戊基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(E-1)中所含有的具有殘存乙烯基之源自二異丙烯基苯的結構單元之含量為 0.94 莫耳%(1.32wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 94.2 莫耳%。

熱重量測定(TGA)之結果，在 350°C之重量減少(TGA_{350})為 0.81wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(E-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置而測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.03。

【0129】 實施例 1、2 及 3、以及比較例 1 及 2 之共聚物的分析結果表示於表 1 中。

[表 1]

	實施例 1	比較例 1	比較例 2	實施例 2	實施例 3
改性乙烯基芳香族共聚物	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1
(c)二異丙烯基苯 (wt%)	6.50				6.30
(c)二乙烯基苯 (wt%)		49.58	19.80	5.34	
(a)乙基乙烯基苯 (wt%)		31.79	13.43	1.27	
(a)苯乙烯 (wt%)	59.91	-	43.21	59.84	58.07
(b)異戊二烯 (wt%)	16.79	-	-	16.77	16.28
有機鹼金屬化合物	正丁基-Li	正丁基-Li	正丁基-Li	正丁基-Li	正丁基-Li
改性劑	DEAMTES	苯甲醚	MTES	DEAMTES	GPTES
改性劑 (wt%)	16.79	18.63	23.57	16.77	19.35
多官能結構度 (-)	0.97	0	N.A.	0.74	0.98
殘存乙烯基含量 (莫耳%)	1.31	34.8	N.A	1.82	0.94
相對於每 1 分子改性乙烯基芳香族共聚物之改性劑導入量(個/分子)	2.42	1.60	N.A.	2.33	2.53
鍵結於共軛二烯單元之改性基 (莫耳%)	93.6	0	0	89.3	94.2
Mn (g/mol)	2940	624	N.A.	2650	3170
Mw (g/mol)	4140	2360	N.A.	3910	4600
Mw/Mn (-)	1.41	3.79	N.A.	1.48	1.45
溶劑可溶性(環己烷)	○	○	×	○	○
TGA_{350} (wt%)	0.64	3.70	7.8	0.78	0.81
霧度 (-)	0.02	0.06	N.A	0.04	0.03

【0130】 實施例 4　改性共軛二烯系共聚物(A-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50°C下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 73°C。聚合反應終止後，添加包含實施例 1 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(A-1)0.487g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60°C之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)A-2。

改性共軛二烯系共聚物 A-2 之分析結果表示於表 2 中。

【0131】 比較例 3　改性共軛二烯系共聚物(B-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50°C下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 79°C。聚合反應終止後，添加包含比較例 1 所得到的改性乙烯

基芳香族系共聚物(B-1)0.379g 的環已烷溶液 15g 作為 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物 B-2。

改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)B-2 之分析結果表示於表 2 中。

【0132】比較例 4　改性共軛二烯系共聚物(C-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環已烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環已烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環已烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 79℃。聚合反應終止後，添加包含比較例 2 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(C-1)0.466g 的環已烷溶液 15g 作為 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物 C-2。

改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)C-2 之分析結果表示於表 2 中。

【0133】 實施例 5　改性共軛二烯系共聚物(D-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 75℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 2 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(D-1)0.455g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物 D-2。

改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)D-2 之分析結果表示於表 2 中。

【0134】 實施例 6　改性共軛二烯系共聚物(E-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 81℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 3 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(E-1)0.502g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二

烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物 E-2。

改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)E-2 之分析結果表示於表 2 中。

【0135】[表 2]

	實施例 4	比較例 3	比較例 4	實施例 5	實施例 6
改性乙烯基芳香族共聚物 (SBR 改性劑)	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1
改性共軛二烯共聚物 (改性 SBR)	A-2	B-2	C-2	D-2	E-2
Mw(萬)	81	39	N.A.	73	76
多分支成分之面積 (%)	92.5	15.1	N.A.	76.4	89.2
3Mp 以上之面積 (%)	77.4	3.2	N.A.	57.3	71.3
乙烯基鍵結量 (%)	42	45	43	43	42
孟納黏度	80	51	56	69	75
凝膠成分	○	△	×	○	○
霧度 (-)	0.02	0.13	7.64	0.03	0.04

【0136】 實施例 7

將實施例 4 所得到的改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)A-2、加工油、碳黑、氧化鋅、硬脂酸及老化抑制劑進行調配，使用 Labo Plastomill，在 155°C下，以 60rpm 混練 4 分鐘。

在所得到的混練物中，添加硫與硫化促進劑，使用 Labo Plastomill，在 70°C 下，以 60rpm 混練 1 分鐘，進行硫化而獲得交聯橡膠 A-3。

各添加物之調配比例表示於表 3 中，所得到的交聯橡膠之物性表示於表 4 中。

【0137】 [表 3]

共聚物橡膠	100.0
二氧化矽	55.0
碳黑	5.0
氧化鋅	3.0
硬脂酸	2.0
老化抑制劑	3.5
硫	2.0
硫化促進劑 A	0.8
硫化促進劑 B	0.4

【0138】 又，所使用之添加劑係如下。

二氧化矽：EVONIK DEGUSSA 公司製、ULTRASIL　7000

碳黑：新日化 CARBON 製　NITERON＃200IS

氧化鋅：堺化學製　氧化鋅 2 種

硬脂酸：富士 FILM 和光純藥製

老化抑制劑：大內新興化學工業製　NOCRAC 6C

硫：鶴見化學工業製　粉末硫　JIS2 種

硫化促進劑 A：大內新興化學工業製　NOCCELER CZ-G

硫化促進劑 B：大內新興化學工業製　NOCCELER DP

【0139】實施例 8、9、比較例 5、6

除了使用實施例 5、實施例 6、或比較例 3、比較例 4 所合成的改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)B-2、C-2、D-2 及 E-2 來代替改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)A-2 以外，其餘係以與實施例 7 為相同之方法獲得交聯橡膠 B-3、C-3、D-3、E-3。

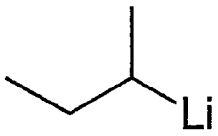
所得到的交聯橡膠之物性表示於表 4 中。

【0140】[表 4]

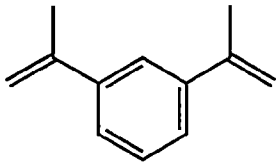
	改性共軛二烯共聚物	交聯橡膠	結合橡膠量指數	拉伸強度指數	耐磨耗性指數
實施例 7	A-2	A-3	133	136	152
比較例 5	B-2	B-3	100	100	100
比較例 6	C-2	C-3	102	87	98
實施例 8	D-2	D-3	121	128	141
實施例 9	E-2	E-3	128	132	148

【0141】 實施例 10　改性乙烯基芳香族系共聚物(F-1)之合成

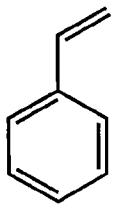
裝入環已烷 270ml(210.3g)、助觸媒三乙基胺 5.08ml(35.0mmol)，在 30℃中，添加包含作為純分之第二丁基鋰(下述結構式)2.24g(35.0mmol)的正已烷溶液 21.9ml 之後，



花費 3 小時添加使已預先去除雜質之 1,3-二異丙烯基苯(下述結構式)2.77g (17.5mmol)溶解於環已烷 40ml(31.2g)而成的溶液。直接，在 30℃下持續攪拌 2 小時。

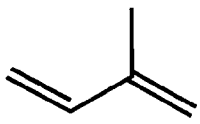


其次，花費 30 分鐘添加使苯乙烯(下述結構式)25.5g(0.245mol)溶解於環已烷 10ml(7.8g)而成的溶液，起始第 1 階段之聚合。



由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 62℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

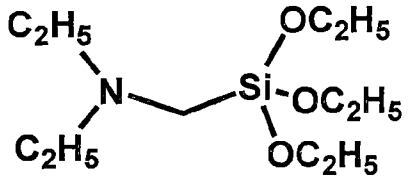
其次，在反應器中花費 15 分鐘添加作為追加單體之異戊二烯(下述結構式)7.15g(105mmol)，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。



第 2 階段之聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，在終止第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 1870，Mw 為 2410，Mw／Mn 為 1.29。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)8.73g(35.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應結束後，添加中和劑琥珀酸 8.27g(70.0mmol)，攪拌之後，進行過濾。

在此，DEAMTES 係如下述結構式所示，為同時地具有烷氧基矽基與胺基之改性劑。



藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 41.31g(收率：97.0wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 F-1。

改性乙烯基芳香族系共聚物 F-1 之分析結果表示於表 5 中。

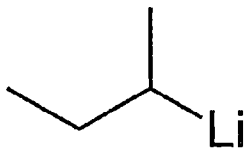
【0142】 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 F-1 之 Mn 為 2760，Mw 為 4080，Mw／Mn 為 1.48。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 F-1 中，係含有源自二異丙烯基苯之結構單元 4.35 莫耳%(6.50wt%)、源自苯乙烯之結構單元 60.87 莫耳%(59.91wt%)、源自異戊二烯之結構單元 26.09 莫耳%(16.79wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽

烷(DEAMTES)之結構單元 8.70 莫耳%(16.79wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子導入 2.27 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)係 4.18 莫耳%(6.24wt%)，故源自起始劑之多官能結構度(e1／c)為 0.96。在式(1)中，R^1 為苯基，R^2 為甲基，R^3 為 2-甲基丁基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(F-1)中所含有的具有殘存乙烯基之源自二異丙烯基苯的結構單元係 0.17 莫耳%(0.26wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑係 94.2 莫耳%。

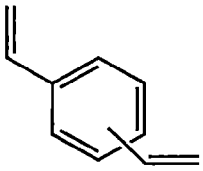
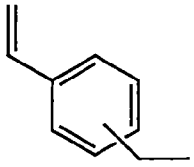
熱重量測定(TGA)之結果，在 350°C之重量減少(TGA_{350})為 0.82wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(F-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置，測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.01。

【0143】 實施例 11　改性乙烯基芳香族系共聚物(G-1)之合成

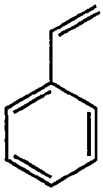
裝入環己烷 100ml(77.9g)、助觸媒三乙基胺 6.68ml(46.0mmol)，在 30°C中，添加包含作為純分之第二丁基鋰(下述結構式)2.95g(46.0mmol)的正己烷溶液 35.38ml 之後，



花費 2 小時添加使已預先去除雜質之 DVB-960(在下文表示二乙烯基苯、乙基乙烯基苯之結構式)3.10g(二乙烯基苯(間-體及對-體之混合物)成分 23.0mmol、乙基乙烯基苯(間-體及對-體之混合物)成分 0.77mmol)溶解於環己烷 90.7ml (70.7g)而成的溶液。直接，在 30°C下持續攪拌 1 小時。

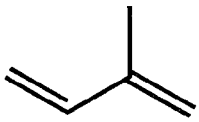



其次，花費 30 分鐘添加苯乙烯(下述結構式)33.5g(0.322mol)，起始第 1 階段之聚合。



由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 59℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

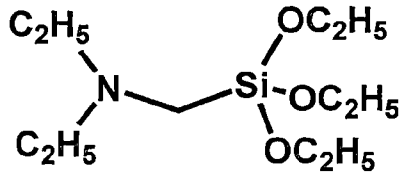
其次，在反應器中花費 30 分鐘添加作為追加單體之異戊二烯(下述結構式)9.40g(138mmol)，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。



第 2 階段之聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，在終止第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 2610，Mw 為 3260，Mw／Mn 為 1.25。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)11.47g(46.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應結束後，添加中和劑琥珀酸 10.86g(92.0mmol)，攪拌之後，進行過濾。

在此，DEAMTES 係如下述結構式所示，為同時地具有烷氧基矽基與胺基之改性劑。



藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 53.12g(收率：96.0wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 G-1。

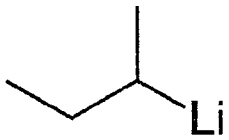
改性乙烯基芳香族系共聚物 G-1 之分析結果表示於表 5 中。

【0144】 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 G-1 之 Mn 為 2740，Mw 為 4750，Mw／Mn 為 1.73。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 G-1 中，係含有源自二乙烯基苯之結構單元 4.34 莫耳%(5.40wt%)、源自乙基乙烯基苯之結構單元 0.15 莫耳%(0.18wt%)、源自苯乙烯之結構單元 60.78 莫耳%(60.50wt%)、源自異戊二烯之結構單元 26.05 莫耳%(16.95wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)之結構單元 8.68 莫耳%(16.96wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子導入 2.28 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)係 4.21 莫耳%(5.24wt%)，故源自起始劑之多官能結構度(e1／c)為 0.97。在式(1)中，R^1 為苯基，R^2 為氫，R^3 為第二丁基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(G-1)中所含有的具有殘存乙烯基之源自二乙烯基苯的結構單元係 0.13 莫耳%(0.16wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 95.6 莫耳%。

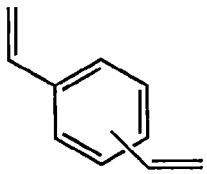
熱重量測定(TGA)之結果，在 350°C之重量減少(TGA_{350})為 0.95wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(G-1)0.5g溶解於甲苯 100g而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置，測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.03。

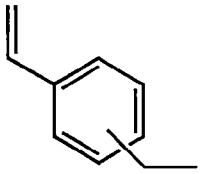
【0145】 實施例 12　改性乙烯基芳香族系共聚物(H-1)之合成

裝入環已烷 220ml(171.4g)、助觸媒三乙基胺 6.68ml(46.0mmol)，在 30°C中，添加包含作為純分之第二丁基鋰(下述結構式)2.95g(46.0mmol)的正已烷溶液 35.38ml 之後，

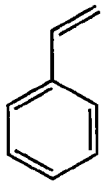


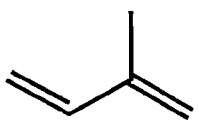
花費 2 小時添加使已預先去除雜質之 DVB-960(在下文表示二乙烯基苯、乙基乙烯基苯之結構式)3.10g(二乙烯基苯(間-體及對-體之混合物)成分 23.0mmol、乙基乙烯基苯(間-體及對-體之混合物)成分 0.77mmol)溶解於環已烷 90.7ml(70.7g)而成的溶液。直接，在 30°C下持續攪拌 1 小時。





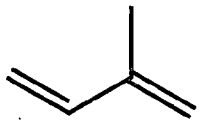
其次，花費 30 分鐘添加苯乙烯(下述結構式)19.2g(0.184mol)及異戊二烯(下述結構式)12.5g(0.184mol)，起始第 1 階段之聚合。





由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 56℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

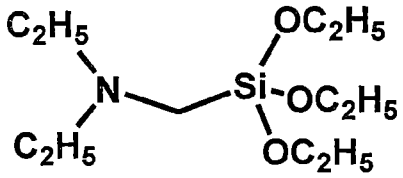
其次，在反應器中花費 30 分鐘添加作為追加單體之異戊二烯(下述結構式)9.40g(138mmol)，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。



第 2 階段之聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，在終止第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 2500，Mw 為 3140，Mw／Mn 為 1.26。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)11.47g(46.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應結束後，添加中和劑琥珀酸 10.86g(92.0mmol)，攪拌之後，進行過濾。

在此，DEAMTES 係如下述結構式所示，為同時地具有烷氧基矽基與胺基之改性劑。



藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 51.9g(收率：97.0wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 H-1。

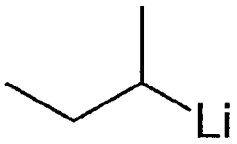
改性乙烯基芳香族系共聚物 H-1 之分析結果表示於表 5 中。

【0146】 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 H-1 之 Mn 為 4030，Mw 為 9770，Mw／Mn 為 2.43。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 H-1 中，係含有源自二乙烯基苯之結構單元 3.99 莫耳%(5.59wt%)、源自乙基乙烯基苯之結構單元 0.13 莫耳%(0.19wt%)、源自苯乙烯之結構單元 31.96 莫耳%(35.76wt%)、源自異戊二烯之結構單元 55.92 莫耳%(40.93wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)之結構單元 7.99 莫耳%(17.54wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子導入 3.46 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)係 3.87 莫耳%(5.42wt%)，故源自起始劑之多官能結構度(e1／c)為 0.97。在式(1)中，R^1 為苯基，R^2 為氫，R^3 為 2-甲基丁基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(H-1)中所含有的具有殘存乙烯基之源自二乙烯基苯的結構單元為 0.12 莫耳%(0.17wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 97.8 莫耳%。

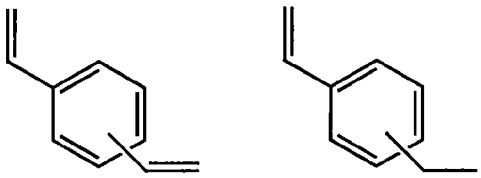
熱重量測定(TGA)之結果，在 350℃之重量減少(TGA_{350})為 0.89wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(H-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置，測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.02。

【0147】 實施例 13　改性乙烯基芳香族系共聚物(I-1)之合成

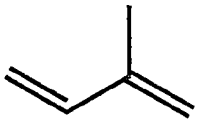
裝入環己烷 220ml(171.4g)、助觸媒三乙基胺 6.68ml(46.0mmol)，在 30℃中，添加包含作為純分之第二丁基鋰(下述結構式)2.95g(46.0mmol)的正己烷溶液 35.38ml 之後，



花費 2 小時添加使已預先去除雜質之 DVB-960(在下文表示二乙烯基苯、乙基乙烯基苯之結構式)3.10g(二乙烯基苯(間-體及對-體之混合物)成分 23.0mmol、乙基乙烯基苯(間-體及對-體之混合物)成分 0.77mmol)溶解於環已烷 90.7ml (70.7g)而成的溶液。直接，在 30℃下持續攪拌 1 小時。



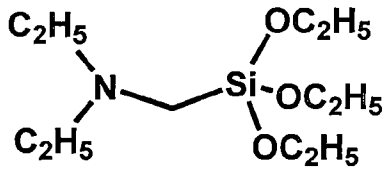
其次，花費 60 分鐘添加異戊二烯(下述結構式)31.34g(0.46mol)，起始聚合。



由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 42℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GPC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，在終止聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 1680，Mw 為 2320，Mw／Mn 為 1.38。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)11.47g(46.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應結束後，添加中和劑琥珀酸 10.86g(92.0mmol)，攪拌之後，進行過濾。

在此，DEAMTES 係如下述結構式所示，為同時地具有烷氧基矽基與胺基之改性劑。



藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得41.6g(收率：95.0wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 I-1。

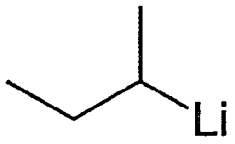
改性乙烯基芳香族系共聚物 I-1 之分析結果表示於表 5 中。

【0148】所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 I-1 之 Mn 為 1850，Mw 為 3500，Mw／Mn 為 1.90。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 I-1 中，係含有源自二乙烯基苯之結構單元 4.34 莫耳%(6.83wt%)、源自乙基乙烯基苯之結構單元 0.15 莫耳%(0.23wt%)、源自異戊二烯之結構單元 86.83 莫耳%(71.49wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)之結構單元 8.68 莫耳%(21.45wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子導入 1.94 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)為 4.17 莫耳%(6.56wt%)，故源自起始劑之多官能結構度(e1／c)為 0.96。在式(1)中，R^1 為苯基，R^2 為氫，R^3 為 2-甲基丁基。在改性乙烯基芳香族系共聚物(I-1)中所含有的具有殘存乙烯基之源自二乙烯基苯的結構單元為 0.17 莫耳%(0.27wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 98.2 莫耳%。

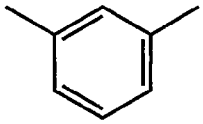
熱重量測定(TGA)之結果，在 350°C之重量減少(TGA_{350})為 1.17wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(I-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置，測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.04。

【0149】 實施例 14　改性乙烯基芳香族系共聚物(J-1)之合成

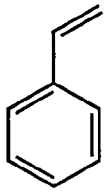
裝入環已烷 220ml(171.4g)、助觸媒三乙基胺 6.68ml(46.0mmol)，在 30℃中，添加包含作為純分之第二丁基鋰(下述結構式)2.95g(46.0mmol)的正已烷溶液 35.38ml 之後，

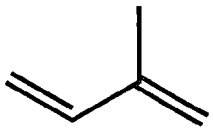


花費 15 分鐘添加使已預先乾燥之間二甲苯(在下文表示間二甲苯之結構式)2.44g(23.0mmol)溶解於環已烷 40.0ml(31.2g)而成的溶液。直接，在 30℃下持續攪拌 1 小時。



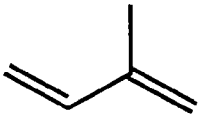
其次，花費 30 分鐘添加苯乙烯(下述結構式)9.6g(0.092mol)及異戊二烯(下述結構式)18.8g(0.276mol)，起始第 1 階段之聚合。





由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 58℃。聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，以氣相層析(GC)進行分析，結果，未觀察到未反應之單體，而確認了聚合轉化率幾乎為 100%。

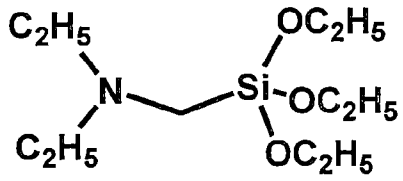
其次，在反應器中花費 30 分鐘添加作為追加單體之異戊二烯(下述結構式)9.40g(138mmol)，在 30℃下起始第 2 階段之聚合。



第 2 階段之聚合反應終止後，取樣少量之聚合溶液，進行 GC 分析，結果，未觀察到未反應之單體，確認了聚合轉化率幾乎為 100%。進行 GPC 分析，結果，在終止第 2 階段之聚合的時間點之共聚物的 Mn 為 1540，Mw 為 2130，Mw／Mn 為 1.38。

其次，添加二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷(DEAMTES)11.47g(46.0mmol)作為改性劑而進行改性反應 2 小時，獲得含有改性乙烯基芳香族系共聚物的聚合物溶液。聚合反應結束後，添加中和劑琥珀酸 10.86g(92.0mmol)，攪拌之後，進行過濾。

在此，DEAMTES 係如下述結構式所示，為同時地具有烷氧基矽基與胺基之改性劑。



藉由使所得到的聚合溶液進行去揮發而濃縮之後，使其溶解於乙基環己烷，結果，未看到凝膠或微凝膠之生成。其結果，以固體成分換算之產量計獲得 47.6g(收率：96.0wt%)之改性乙烯基芳香族系共聚物 J-1。

改性乙烯基芳香族系共聚物 J-1 之分析結果表示於表 5 中。

【0150】 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物 J-1 之 Mn 為 2230，Mw 為 4300，Mw／Mn 為 1.93。藉由進行 GC 分析、^{13}C-NMR 及 ^{1}H-NMR 分析，確認了在改性乙烯基芳香族系共聚物 J-1 中，係含有源自間二甲苯之結構單元 4.00 莫耳%(4.92wt%)、源自苯乙烯之結構單元 16.00 莫耳%(19.31wt%)、源自異戊二烯之結構單元 72.00 莫耳%(56.83wt%)、及源自二乙基胺基甲基三乙氧基矽烷

(DEAMTES)之結構單元 8.00 莫耳%(18.94wt%)，改性乙烯基芳香族系共聚物每 1 分子導入 2.07 個之改性劑。前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)係 3.92 莫耳%(4.82wt%)，故源自起始劑之多官能結構度(e2／d)為 0.98。在式(1)中，R^1 為苯基，R^4 為氫，R^5 為氫。在改性乙烯基芳香族系共聚物(J-1)中所含有的具有殘存甲基之源自間二甲苯的結構單元為 0.08 莫耳%(0.10wt%)。鍵結於源自異戊二烯之單元的改性劑為 93.6 莫耳%。

熱重量測定(TGA)之結果，在 350°C之重量減少(TGA_{350})為 0.96wt%。將使改性乙烯基芳香族系共聚物(J-1)0.5g 溶解於甲苯 100g 而成的試樣置入於石英光析管中，以甲苯作為基準試樣，使用積分球式光線穿透率測定裝置，測定其霧度(濁度)時之霧度值為 0.04。

【0151】 實施例 10 至 14 之共聚物之分析結果表示於表 5 中。

[表 5]

	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14
改性乙烯基芳香族共聚物	F-1	G-1	H-1	I-1	J-1
(c)二異丙烯基苯 (wt%)	6.50				
(c)二乙烯基苯 (wt%)		5.40	5.59	6.83	
(d)間二甲苯(wt%)					4.92
(a)乙基乙烯基苯 (wt%)		0.18	0.19	0.23	
(a)苯乙烯 (wt%)	59.91	60.50	35.76	-	19.31
(b)異戊二烯 (wt%)	16.79	16.95	40.93	71.49	56.83
有機鹼金屬化合物	第二丁基-Li	第二丁基-Li	第二丁基-Li	第二丁基-Li	第二丁基-Li
改性劑	DEAMTES	DEAMTES	DEAMTES	DEAMTES	DEAMTES
改性劑 (wt%)	16.79	16.96	17.54	21.45	18.94
多官能結構度 (-)	0.96	0.97	0.97	0.96	0.98
殘存乙烯基含量 (莫耳%)	0.17	0.13	0.12	0.17	
殘存間二甲苯量 (莫耳%)					0.08
相對於每 1 分子改性乙烯基芳香族共聚物之改性劑導入量(個/分子)	2.27	2.28	3.46	1.94	2.07
鍵結於共軛二烯單元之改性基 (莫耳%)	94.2	95.6	97.8	98.2	93.6
Mn (g/mol)	2760	2740	4030	1850	2230
Mw (g/mol)	4080	4750	9770	3500	4300
Mw/Mn (-)	1.48	1.73	2.43	1.90	1.93

溶劑可溶性(環己烷)	○	○	○	○	○
TGA_{350} (wt%)	0.82	0.95	0.89	1.17	0.96
霧度 (-)	0.01	0.03	0.02	0.04	0.04

【0152】 實施例 15　改性共軛二烯系共聚物(F-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 68℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 10 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(F-1)0.487g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)F-2。

改性共軛二烯系共聚物 F-2 之分析結果表示於表 6 中。

【0153】 實施例 16　改性共軛二烯系共聚物(G-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正

丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 68℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 11 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(G-1)0.481g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)G-2。

改性共軛二烯系共聚物 G-2 之分析結果表示於表 6 中。

【0154】 實施例 17　改性共軛二烯系共聚物(H-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 68℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 12 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(H-1)0.466g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)H-2。

改性共軛二烯系共聚物 H-2 之分析結果表示於表 6 中。

【0155】 實施例 18　改性共軛二烯系共聚物(I-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 68℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 13 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(I-1)0.381g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)I-2。

改性共軛二烯系共聚物 I-2 之分析結果表示於表 6 中。

【0156】 實施例 19　改性共軛二烯系共聚物(J-2)之合成

在經氮置換的高壓釜反應器中，裝入包含環己烷 580g、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷 30.7mg(0.16mmol)之環己烷溶液 5g，在 50℃下，添加含有作為純分之正丁基鋰 51.2mg(0.80mmol)的環己烷溶液 15g 之後，添加已預先去除雜質的苯乙烯 34.29g、1,3-丁二烯 80.00g 而起始聚合。由於聚合熱而反應溶液之溫度上昇，最高溫度係達到 68℃。聚合反應終止後，添加包含實施例 14 所得到的改性乙烯基芳香族系共聚物(J-1)0.432g 的環己烷溶液 15g 作為會將所得到的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)改性之 SBR 改性劑，實施改性反應，在 60℃之溫度條件實施 30 分鐘之改性反應而獲得聚合物溶液。

再者，添加 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(GPTES)0.40mmol 而進行改性反應 30 分鐘，獲得含有改性共軛二烯系共聚物的聚合物溶液。

在所得到的聚合溶液中，添加作為抗氧化劑之 2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯 0.045g 之後，藉由蒸氣氣提去除溶劑，經過真空乾燥，獲得改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)J-2。

改性共軛二烯系共聚物 J-2 之分析結果表示於表 6 中。

【0157】[表 6]

	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19
改性乙烯基芳香族共聚物 (SBR 改性劑)	F-1	G-1	H-1	I-1	J-1
改性共軛二烯共聚物 (改性 SBR)	F-2	G-2	H-2	I-2	J-2
Mw(萬)	71	73	74	81	72
多分支成分之面積 (%)	82.5	84.7	93.1	95.2	81.6
3Mp 以上之面積 (%)	61.3	59.6	64.3	76.3	56.4
乙烯基鍵結量 (%)	43	42	44	46	41
孟納黏度	81	84	89	92	79
凝膠成分	○	○	○	○	○
霧度 (-)	0.02	0.03	0.04	0.03	0.05

【0158】實施例 20

依表 3 所示之調配量來調配實施例 15 所得到的改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)F-2、加工油、碳黑、氧化鋅、硬脂酸及老化抑制劑，使用 Labo Plastomill，在 155℃下，以 60rpm 混練 4 分鐘。

在所得到的混練物中，加入硫與硫化促進劑，使用 Labo Plastomill，在 70℃下，以 60rpm 混練 1 分鐘，進行硫化而獲得交聯橡膠 F-3。

所得到的交聯橡膠之物性表示於表 7 中。

【0159】實施例 21、22、23、及 24

除了使用實施例 16、實施例 17、18 及 19 所合成的改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)G-2、H-2、I-2 及 J-2 來代替改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR)F-2 以外，其餘係以與實施例 20 為相同之方法獲得交聯橡膠 G-3、H-3、I-3、J-3。

所得到的交聯橡膠之物性表示於表 7 中。

【0160】[表 7]

	改性共軛二烯共聚物	交聯橡膠	結合橡膠量指數	拉伸強度指數	耐磨耗性指數
實施例 20	F-2	F-3	130	134	152
實施例 21	G-2	G-3	131	137	151
實施例 22	H-2	H-3	134	131	147
實施例 23	I-2	I-3	133	130	146
實施例 24	J-2	J-3	129	133	145

【0161】若依據表 4 及表 7，可知使用了實施例之改性共軛二烯共聚物(改性 SBR)之交聯橡膠係相較於比較例，由於結合橡膠指數優異，而為可改善無機填充劑之分散性及行進時之損失，拉伸強度、耐磨耗性優異，並可有助於強度與耐磨耗性之兼具的材料。

[產業上之利用可能性]

【0162】本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物尤其可使用來作為共軛二烯系共聚物(SBR 等)之改性劑。使所得到的改性共軛二烯系共聚物(改性 SBR 等)含有填充劑，並使其交聯而成之交聯橡膠，係填充劑之分散性優異，且機械性強

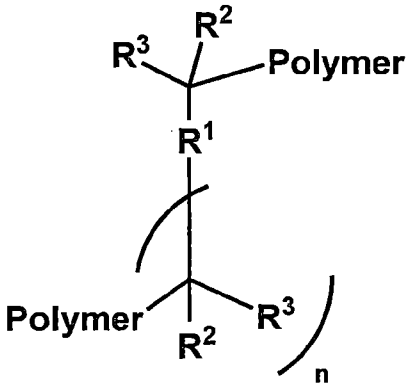
度、耐磨耗性優異，故可使用來作為輪胎(胎面)、隔震用橡膠、橡膠管、橡膠輥、鞋靴材料等彈性體材料。

本發明之改性乙烯基芳香族系共聚物係在電氣/電子產業、宇宙/航空器產業、建築/建設產業等之領域中，亦可使用來作為介電材料、絕緣材料、耐熱材料、結構材料、接著劑、封裝劑、塗料、塗敷劑、密封材、印刷印墨、分散劑等。將此硬化性樹脂組成物加工成膜、片及預浸物，而亦可利用於塑膠光學構件、觸控面板、平面顯示器、薄膜液晶元件、甚至於以光波導或光學透鏡為首之各種光學元件等。亦可使用來作為將熱塑性樹脂或硬化性樹脂組成物之耐熱性、介電特性、接著性/密著性及光學特性等特性予以改質的改質劑。

【符號說明】無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種改性乙烯基芳香族系共聚物，其為由源自選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元所構成的聚合物，並且在該聚合物中含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的結構單元，源自(c)成分或(d)成分之結構單元之 50 莫耳%以上係成為下述式(1)所示的多官能結構單元(e1)，該多官能結構單元(e1)具有源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構的基 R^1、及源自(c)成分或(d)成分之芳香族結構以外者的基 R^2 或 R^3，



(1)

其中，R^1 係表示碳數 6 至 30 之芳香族烴基，R^2 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基，R^3 係表示氫或碳數 1 至 6 之烴基；n 係表示 1 至 3 之整數；又，Polymer 係表示源自(a)成分或(b)成分之主要的聚合物結構單元；

再者，該聚合物之末端經選自由胺基、烷氧基矽基及羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基改性，且每一分子的平均官能基數為 2.0 個以上，數量平均分子量 Mn 為 500 至 30,000。

【請求項2】 如請求項 1 所述之改性乙烯基芳香族系共聚物，其中，係藉由(c)成分或(d)成分與有機鹼金屬化合物進行反應，而生成式(1)所示的多官能結構單元(e1)，且 R^3 為源自有機鹼金屬化合物之基。

【請求項3】 如請求項 1 所述之改性乙烯基芳香族系共聚物，其含有源自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)之結構單元 0.5 莫耳%以上、35.0 莫耳%以下，且含有源自選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體之結構單元 65.0 莫耳%以上、99.5 莫耳%以下。

【請求項4】 如請求項 1 所述之改性乙烯基芳香族系共聚物，其中，以重量平均分子量 Mw 與數量平均分子量 Mn 之比所示的分子量分布(Mw／Mn)為 10.0 以下。

【請求項5】 如請求項 1 所述之改性乙烯基芳香族系共聚物，其中，每一分子之平均官能基數為 2 至 20 個之範圍。

【請求項6】 如請求項 1 所述之改性乙烯基芳香族系共聚物，其中，單乙烯基芳香族化合物為選自由苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基聯苯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰,對-二甲基苯乙烯、間-乙基乙烯基苯、茚及對-乙基乙烯基苯所組成的群組中之 1 種以上的單體。

【請求項7】 一種請求項 1 至 6 中任一項所述之改性乙烯基芳香族系共聚物之製造方法，係包含下列步驟：

起始反應步驟，其係藉由使鹼金屬化合物、與選自多官能乙烯基芳香族化合物(c)或具有 2 至 4 個之碳數 1 至 3 的烷基之芳香族化合物(d)的 1 種以上之化合物反應，而生成多官能陰離子聚合起始劑；

聚合步驟，其係使選自由單乙烯基芳香族化合物(a)、及共軛二烯化合物(b)所組成的群組中之 1 種以上的單體進行聚合，而獲得具有前述式(1)所示的多官能結構單元(e1)及活性末端之乙烯基芳香族系共聚物；以及

末端改性步驟，其係使前述乙烯基芳香族系共聚物之活性末端與具有選自由胺基、烷氧基矽基、羥基所組成的群組中之至少 1 種的官能基之化合物、或此等之前驅體化合物反應而形成官能基。

【請求項8】 一種改性共軛二烯系共聚物，其為共軛二烯化合物之聚合物或共軛二烯化合物和芳香族乙烯基化合物之共聚物、與請求項 1 所述之改性乙烯基芳香族系共聚物之反應生成物。

【請求項9】 如請求項 8 所述之改性共軛二烯系共聚物，其含有源自改性乙烯基芳香族系共聚物之結構單元(A1)0.001 至 6 重量%、源自共軛二烯化合物之結構單元(B1)29 至 99.999 重量%及源自芳香族乙烯基化合物之結構單元(C1)0 至 70 重量%。

【請求項10】 如請求項 8 所述之改性共軛二烯系共聚物，其係在藉由凝膠滲透層析(GPC)測定所得到的微分分子量分布曲線中，當將總面積設為 100%時，具有最低分子量側之尖峰的 3 倍以上之數量平均分子量(Mn)之區域的面積為 20%以上。

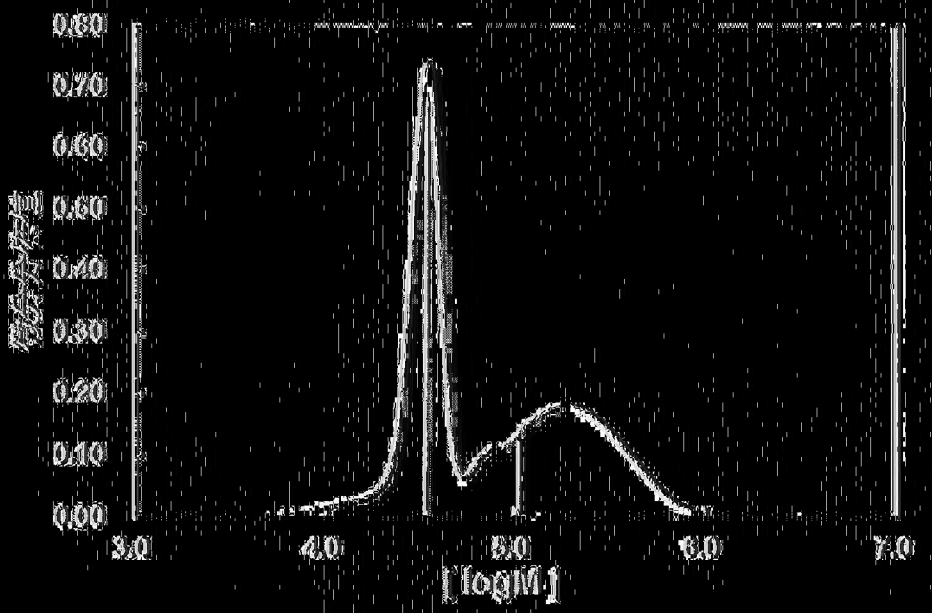
【請求項11】 一種樹脂組成物，係相對於請求項 8 至 10 中任一項所述之改性共軛二烯系共聚物 100 重量份，含有選自由二氧化矽系無機填充劑、金屬氧化物、金屬氫氧化物及碳黑所組成的群組中之至少 1 種的補強性填充劑 0.5 至 200 重量份。

【請求項12】 如請求項 11 所述之樹脂組成物，係更含有交聯劑。

【請求項13】 一種樹脂交聯物，係使請求項 12 所述之樹脂組成物交聯而成者。

【請求項14】 一種結構構件，係包含請求項 13 所述之樹脂交聯物。

[発明の名称]



[図1]