



(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 202134303 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：109146147

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08F279/02 (2006.01)

C08F8/04 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/26 日本

2019-236781

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：神原浩 KANBARA, HIROSHI (JP)；稻富敦 INATOMI, ATSUSHI (JP)；高井順矢
TAKAI, JUNYA (JP)；馬昭明 MA, ZHAOMING (CN)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 112 頁

(54)名稱

氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造方法

(57)摘要

提供一種與極性材料的親和性優異之同時還具有高安定性的氫化共軛二烯系接枝聚合物。
一種氫化共軛二烯系接枝聚合物，其係如下氫化共軛二烯系接枝聚合物：由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈(a)，通過為分支點的價數為 3 以上的 1 個雜原子，與側鏈(b)結合，該側鏈(b)係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成；該接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化。



202134303

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造方法

【中文】

提供一種與極性材料的親和性優異之同時還具有高安定性的氫化共軛二烯系接枝聚合物。

一種氫化共軛二烯系接枝聚合物，其係如下氫化共軛二烯系接枝聚合物：由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈(a)，通過為分支點的價數為 3 以上的 1 個雜原子，與側鏈(b)結合，該側鏈(b)係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成；該接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種具有與極性材料之優異親和性之同時還具有高安定性，且透明性、熱安定性優異的氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造方法。

【先前技術】

【0002】歷來，已知與相同分子量之線狀聚合物相比，具有分支的聚物流動性高，且加工性與力學特性的平衡優異。例如，已知：使利用氫矽化而接枝氯矽烷(silyl chloride)而成的聚丁二烯與具有活性陰離子聚合的活性末端的活性聚合物進行反應藉此形成共軛二烯系接枝聚合物的方法、藉由將該共軛二烯系接枝聚合物氫化而形成氫化共軛二烯系接枝聚合物的方法(參照非專利文獻 1)。又，已知每 1 個矽原子與平均 1 個以上烷氧基及/或羥基結合而成的共軛二烯系星型聚合物具有優異的二氧化矽的分散性(參照專利文獻 1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1] 國際公開第 2018/034195 號

[專利文獻 2] 日本專利公開 2003-252927 號公報

[非專利文獻]

【0004】[非專利文獻 1] *Macromolecules*, 2001, 34,

7034

【發明內容】

[發明概要]

[發明欲解決之課題]

【0005】然而，非專利文獻 1 記載之共軛二烯系接枝聚合物或氫化共軛二烯系接枝聚合物，因不具有與極性材料具親和性之烷氧基矽基或矽醇基，故而於與玻璃、二氧化矽等之極性材料的親和性上有改善的空間。又，專利文獻 1 記載之共軛二烯系星型聚合物，因能引起縮合反應的烷氧基矽基及矽醇基之總含量高，故而有所謂聚合物之安定性低的問題。

【0006】又，非專利文獻 1 記載之共軛二烯系接枝聚合物於聚合物中含有為副生成物的鹵化物。鹵化物，因於燃燒時發生成為有害的生成物的原因等之環境上的問題，故而要求降低聚合物中的含量(參照專利文獻 2)。又，已知鹵化物之含量多的非專利文獻 1 記載之共軛二烯系接枝聚合物於透明性、耐熱性有問題。於上述非專利文獻，對於降低聚合物中的鹵化物含量的手段並無任何檢討。

【0007】本發明係鑑於上述之實情而作成，以提供具有與極性材料之親和性優異之同時還具有高安定性且透明性、熱安定性優異的氫化的共軛二烯系接枝聚合物、及該氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法為目的。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明人等專心檢討的結果發現下述者而完成本發明：一種特定之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其係連結鏈由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈，通過分支點，與側鏈結合，該側鏈係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成，該接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化；其中，該與前述分支點直接結合的選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個基之個數為一定之範圍內；該氫化共軛二烯系接枝聚合物具有與極性材料的親和性優異之同時還具有高安定性且透明性、熱安定性優異。

【0009】即，本發明提供以下之[1]～[12]。

[1]一種氫化共軛二烯系接枝聚合物，

其係連結鏈由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈(a)，通過為分支點的價數為 3 以上之 1 個雜原子，與側鏈(b)結合，該側鏈(b)係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成；該接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化；其中，

前述主鏈(a)直接或通過連結鏈與分支點結合，

前述側鏈(b)直接與分支點結合，

前述雜原子為選自包含 Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及 Al 的群組的至少 1 者，

前述分支點之至少 1 者與選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個官能基(c)直接結合，

氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之與前述分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X 與氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之分支點的平均個數 Y 滿足下述式(2)之關係：

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)。$$

[2]如[1]記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中鹵素含量為 1000ppm 以下。

[3]如[1]或[2]記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之與前述分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X 滿足下述式(3)之關係：

$$0 < X \leq 10 \quad (3)。$$

[4]如[1]～[3]中任一項記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中前述雜原子為 Si。

[5]如[1]～[4]中任一項記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之與前述分支點直接結合的側鏈(b)之平均條數 W 與氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之分支點的平均個數 Y 滿足下述式(4)之關係：

$$0.5 \leq (W/Y) \quad (4)。$$

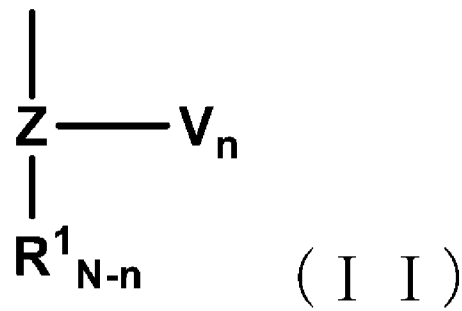
【0010】[6]一種如[1]～[5]中任一項記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其包含：

(A-1)使下述式(I)所表示的活性末端聚合物(以下，將此聚合物稱為活性末端聚合物(I))、與具有包含下述式(II)所示的官能基的部分作為分支鏈的官能基改質共軛二烯系聚合物(以下，將此聚合物稱為官能基改質共軛二烯系聚合物(F))反應，而製作共軛二烯系接枝聚合物的步驟，



(式(I)中，P表示包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少1個單體所衍生的結構單元的聚合物鏈，X表示陰離子聚合之活性末端。)

【 0011 】



(式(II)中，V表示烷氧基或羥基，Z為Si、Sn、Ge、Pb、P、B、或Al，R¹表示碳數6~12之芳基、碳數1~12之烷基、或氫原子，N表示前述Z之價數，n為滿足下述式(5)的整數，

$$1 \leq n \leq N-1 \quad (5)$$

n為2以上的情形，V可為相同亦可為相異，N-n為2以上的情形，R¹可為相同亦可為相異，對於主鏈，分支鏈含有複數個的情形，Z可為相同亦可為相異。); 及

(B)將上述共軛二烯系接枝聚合物所含的至少一部分之共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵進行氫化而形成氫化共軛二烯系接枝聚合物的步驟；及

(C)回收所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物的步驟。

[7]如[6]或[7]記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其於步驟(A-1)之後且步驟(C)之前，進一步包含：

(A-2)將前述共軛二烯系接枝聚合物或氫化共軛二烯系接枝聚合物中之選自包含烷氧基及羥基的群組的至少1個殘存的官能基之一部分進行不活性化的步驟。

[8]如[6]或[7]記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其中前述式(II)中之Z為Si。

[9]如[6]～[8]中任一項記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其中前述式(II)中之官能基V為烷氧基。

[10]如[1]～[5]中任一項記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其係利用如[6]～[9]中任一項記載之製造方法而獲得。

[11]一種聚合物組成物，其含有如[1]～[5]及[10]中任一項記載之氫化共軛二烯系接枝聚合物。

[12]一種成形品，其係將如[11]記載之聚合物組成物成形而成。

[發明之效果]

【0012】依據本發明，可提供具有與極性材料之優

異親和性之同時還具有高安定性且透明性、熱安定性優異的氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0013】以下，詳細地說明本發明。

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(以下，亦稱為氫化共軛二烯系接枝聚合物(G))係

具有下述結構：由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈(a)，通過為分支點的價數為3以上之1個雜原子，與側鏈(b)結合的結構，該側鏈(b)係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少1個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成；

該接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化；

前述主鏈(a)直接或通過連結鏈與分支點結合，

前述側鏈(b)直接與分支點結合；

前述雜原子為選自包含 Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及 Al 的群組的至少1者；

前述分支點之至少1者與選自包含烷氧基及羥基的群組的至少1個官能基(c)直接結合；

氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每1分子之與前述分支點直接結合的官能基(c)的平均個數X與氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每1分子之分支點的平均個數Y滿

足下述式(2)之關係：

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)。$$

又，於本發明中，接枝聚合物係指具有作為幹的由高分子鏈所構成的主鏈及作為枝的由高分子鏈所構成的側鏈的聚合物，其構成主鏈的高分子鏈的單體所衍生的結構單元，與構成側鏈的高分子鏈的單體所衍生的結構單元，可為相同亦可為相異。又，於本發明中，氫化共軛二烯系接枝聚合物係指包含共軛二烯所衍生的結構單元的接枝聚合物，且為該共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化的接枝聚合物。

【0014】

< 主鏈(a) >

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)具有由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈(a)。又，本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的主鏈係指包含構成主鏈的共軛二烯的全部單體所衍生的結構單元部分整體。例如，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物的情形，指為其製造所使用的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之先驅物的未改質之共軛二烯系聚合物(F')所衍生的部分整體。例如，該未改質之共軛二烯系聚合物(F')中包含經乙烯鍵結的丁二烯(1,3-丁二烯)所衍生的結構單元的情形，則包含到與聚合物骨架(-(C-C)_n-)中之碳原子接合的-CH=CH₂部分(有加成改質的化合物的情形，則是成為-CH-CH₂-的部分)為止都稱為主鏈。

【0015】主鏈(a)係較佳為於其聚合物鏈骨架中不含有共軛二烯、芳香族乙烯化合物等之乙烯基單體所衍生的結構單元以外之單元(例如，具有偶合劑之殘渣所衍生的 Si 原子、N 原子的單元)。主鏈骨架中含有前述乙烯基單體所衍生的結構單元以外之單元時，主鏈骨架會因為後述的為分支點的雜原子與碳的鍵結可被切斷的條件、或剪切或熱而開裂，故有物性容易降低的傾向。又，於主鏈的聚合物鏈末端可具有單體所衍生的結構單元以外之基。

【0016】主鏈(a)包含共軛二烯所衍生的結構單元作為構成該聚合物的單體所衍生的結構單元。就該共軛二烯而言，可列舉例如，丁二烯、異戊二烯；2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、月桂油烯、茵綠烯、及氯丁二烯等之丁二烯及異戊二烯以外的共軛二烯。此等共軛二烯之中，以丁二烯及異戊二烯為較佳。成為上述共軛二烯所衍生的結構單元的共軛二烯係可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0017】主鏈(a)，於構成其聚合物的全部單體所衍生的結構單元之中，50 質量%以上為選自包含丁二烯及異戊二烯的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元為較佳的一態樣。丁二烯及異戊二烯所衍生的結構單元之合計含量，相對於主鏈(a)之全部單體所衍生的結構單元，較佳為 60~100 質量%，更佳為 70~100 質量%。

【0018】就可含於主鏈(a)的丁二烯及異戊二烯所衍生的結構單元以外之其它單體所衍生的結構單元而言，可列舉前述的丁二烯及異戊二烯以外之共軛二烯所衍生的結構單元、芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元等。

【0019】就該芳香族乙烯化合物而言，可列舉例如，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、及二乙烯基苯等。此等芳香族乙烯化合物之中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及4-甲基苯乙烯。成為上述芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元的芳香族乙烯化合物係可使用單獨1種，亦可併用2種以上。

【0020】主鏈(a)中之丁二烯及異戊二烯所衍生的結構單元以外的其它單體所衍生的結構單元之含量，較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，進一步較佳為30質量%以下。例如，芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元為上述範圍以下時，所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之加工性有提升的傾向。又，利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，藉由官能基將未改質共軛二烯系聚合物(F')改質之際，有反應性提升的傾向。

【0021】主鏈(a)之重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 1,000,000 以下者為較佳一態樣，2,000 以上 500,000 以下為更佳，3,000 以上 100,000 以下為進一步較佳。於本發明中，主鏈(a)之 Mw，例如，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，係意指後述的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)、或未改質共軛二烯系聚合物(F')之氫化前之狀態的 Mw。上述主鏈(a)之 Mw 為前述範圍內時，有製造時之製程通過性為優異、經濟性變良好的傾向。又，於本發明中，只要無特別說明，Mw 為由凝膠滲透層析術(GPC)之測定所求得的標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

【0022】主鏈(a)之乙烯基含量未被特別限制，90 莫耳%以下為較佳一態樣，80 莫耳%以下為更佳，70 莫耳%以下為進一步較佳。主鏈(a)之乙烯基含量係 0.5 莫耳%以上為較佳，1 莫耳%以上為更佳。於本發明中，「乙烯基含量」係意指氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(以下，亦稱為共軛二烯系接枝聚合物(G'))中所含的共軛二烯所衍生的結構單元之合計 100 莫耳%中，以 1,2-鍵結、3,4-鍵結(茵綠烯以外的情形)、及 3,13-鍵結(茵綠烯的情形)進行鍵結的共軛二烯所衍生的結構單元(以 1,4-鍵結(茵綠烯以外的情形)及 1,13-鍵結(茵綠烯的情形)以外進行鍵結的共軛二烯所衍生的結構單元)之合計莫耳%。又，於本發明中，由氫化前之聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元上的鍵結形態而求得的乙烯基含量，於氫化後之聚合物中，亦定義為該聚合物的乙烯基

含量。於氫化前之聚合物中，使用 $^1\text{H-NMR}$ ，從來自以 1,2-鍵結、3,4-鍵結(菌綠烯以外的情形)、及 3,13-鍵結(菌綠烯的情形)進行結合的共軛二烯所衍生的結構單元的峰、與來自以 1,4-鍵結(菌綠烯以外的情形)及 1,13-鍵結(菌綠烯的情形)進行結合的共軛二烯所衍生的結構單元的峰的面積比，而算出乙烯基含量。

【0023】主鏈(a)之乙烯基含量可因應目的而設計，例如，乙烯基含量小於 50 莫耳%時，後述的主鏈(a)之玻璃轉移溫度(T_g)變低，所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之流動性、低溫特性有優異的傾向。又，為 50 莫耳%以上時，所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之耐熱性有優異的傾向。又，主鏈(a)為僅由丁二烯所衍生的結構單元構成的情形，為了防止氫化後之結晶化所致的性能降低，將主鏈(a)之乙烯基含量作成 25 莫耳%以上為較佳。

【0024】又，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，主鏈(a)之乙烯基含量，例如，可藉由控制於製造未改質共軛二烯系聚合物(F')之際所使用的溶劑之種類、因應必要使用的極性化合物、聚合溫度等，作成所冀望的值。

【0025】主鏈(a)之玻璃轉移溫度(T_g)可依丁二烯、異戊二烯、及其它共軛二烯等之共軛二烯所衍生的結構單元的乙烯基含量、共軛二烯的種類、共軛二烯以外之單體所衍生的結構單元的含量等而變化，但 $-150 \sim 50^\circ\text{C}$ 為較佳， $-130 \sim 50^\circ\text{C}$ 為更佳， $-130 \sim 30^\circ\text{C}$ 為進一步較

佳。T_g 為上述範圍時，例如，可抑制黏度變高且處理變容易。又，於本發明中，T_g 為由示差掃描熱量測定(DSC)測定而求得且為 DDSC 之峰頂之值。

【0026】

< 側鏈(b)>

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)具有側鏈(b)，該側鏈(b)係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成。

【0027】 側鏈(b)包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元作為構成該聚合物的單體所衍生的結構單元。

【0028】 可構成側鏈(b)之單體所衍生的結構單元的共軛二烯之具體例，與構成主鏈(a)之單體所衍生的結構單元的共軛二烯之具體例相同。側鏈(b)所含的共軛二烯所衍生的結構單元的共軛二烯之中，丁二烯及異戊二烯為較佳。上述共軛二烯可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0029】 可構成側鏈(b)之單體所衍生的結構單元的芳香族乙烯化合物之具體例，與可構成主鏈(a)之單體所衍生的結構單元的芳香族乙烯化合物之具體例相同。此等芳香族乙烯化合物之中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯。成為上述芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元的芳香族乙烯化合物係可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0030】側鏈(b)，其聚合物鏈的骨架可為：僅由 1 種共軛二烯或 1 種芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元所構成的均聚物、由選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的 2 種以上單體所衍生的結構單元所構成的共聚物、或由選自包含共軛二烯及芳族乙烯化合物的群組的 1 種以上單體與共軛二烯及芳族乙烯化合物以外的 1 種以上乙烯單體所衍生的結構單元所構成的共聚物。又，構成側鏈(b)的聚合物可為單獨 1 種，亦可為具有相異結構的 2 種以上。

【0031】可構成側鏈(b)的共軛二烯所衍生的結構單元之比率未被特別限制，可因應目的而設計，但 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為特佳，可為 100 質量%。共軛二烯所衍生的結構單元之比率為 50 質量%以上時，所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之加工性有提升的傾向。

【0032】可構成側鏈(b)的芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元之比率未被特別限制，可因應目的而設計，但 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為特佳，可為 100 質量%。芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元之比率為 50 質量%以上時，所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之力學特性有提升的傾向。

【0033】側鏈(b)係較佳為於其聚合物鏈骨架中不含共軛二烯、芳香族乙烯化合物等之乙烯基單體所衍生的結構單元以外之單元(例如，具有偶合劑之殘渣所衍

生的 Si 原子、N 原子的單元)。側鏈(b)之聚合物鏈骨架中含有前述乙烯基單體所衍生的結構單元以外之單元時，主鏈骨架會因為後述的為分支點的雜原子與碳的結合可被切斷的條件、或剪切或熱而開裂，故有物性容易降低的傾向。又，於側鏈的聚合物鏈末端可具有單體所衍生的結構單元以外之基。

【0034】側鏈(b)之重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 200,000 以下為較佳一態樣，2,000 以上 150,000 以下為更佳，3,000 以上 100,000 以下為進一步較佳。於本發明中，側鏈(b)之 Mw，例如，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，即為後述的活性末端聚合物(I)之氫化前之狀態的 Mw。上述側鏈(b)之 Mw 為前述範圍內時，有製造時之製程通過性為優異、經濟性變良好的傾向。

【0035】側鏈(b)之乙烯基含量未被特別限制，但 90 莫耳%以下為較佳一態樣，80 莫耳%以下為更佳，70 莫耳%以下為進一步較佳。側鏈(b)之乙烯基含量係 0.5 莫耳%以上為較佳，1 莫耳%以上為更佳。例如，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，側鏈(b)之乙烯基含量，係藉由為後述的氫化前之活性末端聚合物(I)之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜，與為主鏈(a)的情形同樣地算出。

【0036】側鏈(b)之乙烯基含量可因應目的而設計，例如，乙烯基含量小於 50 莫耳%時，後述的側鏈(b)之玻璃轉移溫度(Tg)變低，所獲得的氫化共軛二烯系接枝

聚合物(G)之流動性、低溫特性有優異的傾向。又，為50莫耳%以上時，所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之耐熱性有優異的傾向。又，側鏈(b)為僅由丁二烯所衍生的結構單元構成的情形，為了防止氫化後之結晶化所致的性能降低，將側鏈(b)之乙烯基含量作成25莫耳%以上為較佳。

【0037】又，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，側鏈(b)之乙烯基含量，例如，可藉由控制於製造側鏈(b)之構成要素的活性末端聚合物(I)之際所使用的溶劑之種類、因應必要使用的極性化合物、聚合溫度等，作成所冀望的值。

【0038】側鏈(b)之玻璃轉移溫度(T_g)可依共軛二烯所衍生的結構單元之乙烯基含量、共軛二烯的種類、共軛二烯以外之單體所衍生的結構單元的含量等而變化，但-150～50℃為較佳，-130～50℃為更佳，-130～30℃為進一步較佳。T_g為上述範圍時，例如，可抑制黏度變高且處理變容易。

【0039】

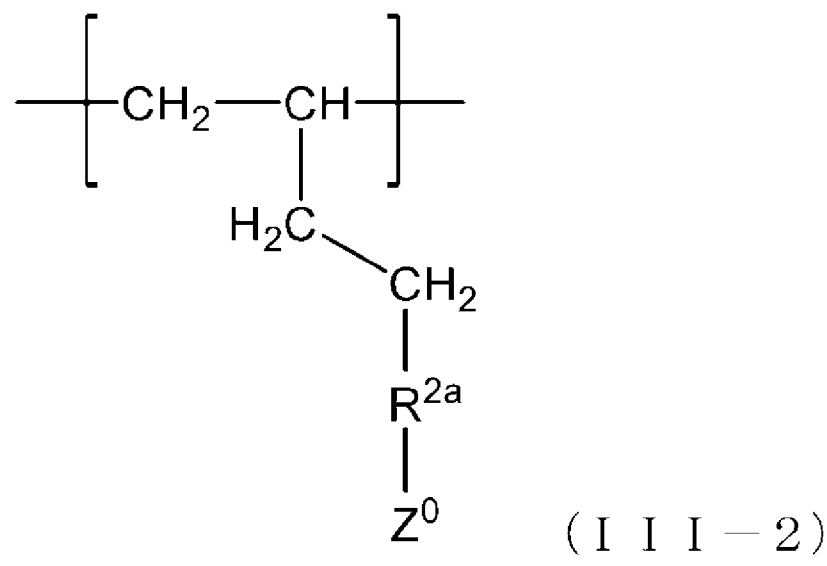
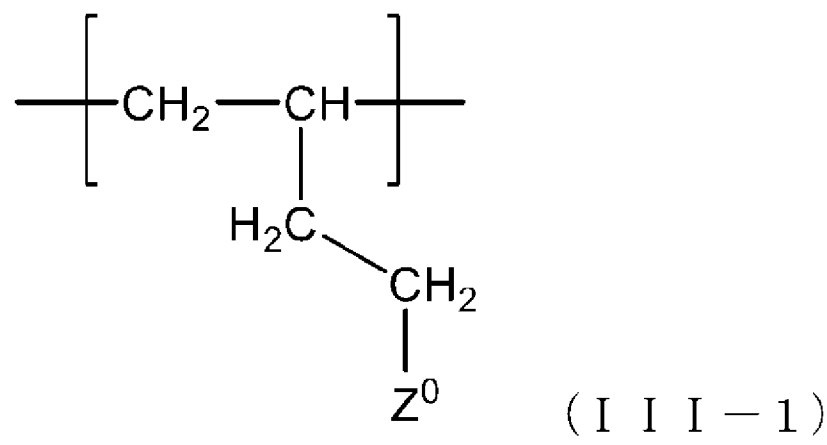
<氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)>

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)係主鏈(a)通過為分支點的價數為3以上之1個雜原子與側鏈(b)結合，且前述分支點之至少1者與選自包含烷氧基及羥基的群組的至少1個官能基(c)結合的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)。

【0040】前述主鏈(a)直接或通過連結鏈與分支點結

合，前述側鏈(b)直接與分支點結合，前述官能基(c)直接與分支點結合。此處，直接與分支點結合，係意指構成主鏈的單體所衍生的結構單元部分與分支點直接結合。通過連結鏈與分支點結合，係意指構成主鏈的單體所衍生的結構單元部分與連結鏈的一端的末端結合，該連結鏈的另一端的末端與分支點直接結合。例如，於經1,2-鍵結的丁二烯所衍生的結構單元與分支點結合的情形，下述式(III-1)所示的情形即為主鏈與分支點直接結合的情形，下述式(III-2)所示的情形即為主鏈通過連結鏈與分支點結合的情形。

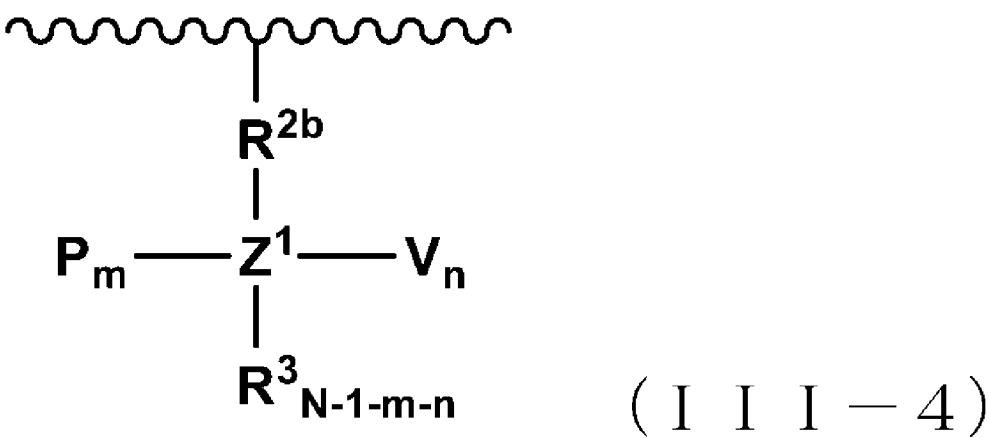
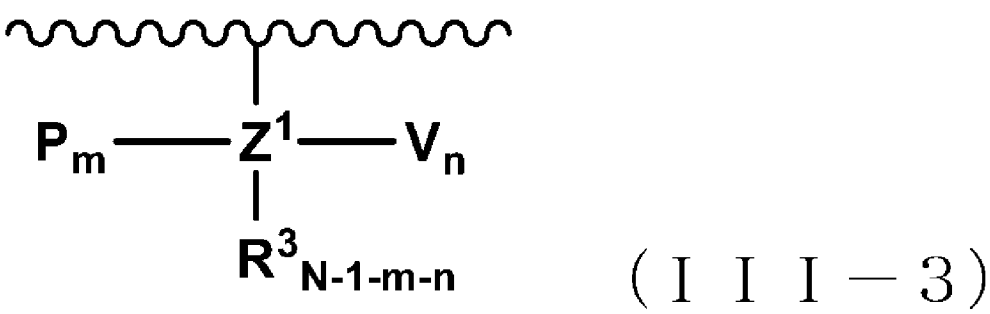
【 0041 】



【 0042 】 上 述 式 (III-1)及 (III-2)中 ， Z^0 為 成 為 分 支 點 的 雜 原 子 ， R^{2a} 為 連 結 鏈 。 R^{2a} 為 2 價 之 有 機 基 ， 但 可 具 有 雜 原 子 的 伸 烷 基 為 較 佳 。

【 0043 】 將 包 含 前 述 主 鏈 (a)與 分 支 點 的 結 合 形 態 的 自 主 鏈 起 之 分 支 部 分 以 化 學 式 表 示 時 ， 有 如 下 述 式 (III-3)的 包 含 分 支 點 直 接 與 主 鏈 (a)結 合 的 形 態 的 分 支 部 分 、 如 下 述 式 (III-4)的 包 含 通 過 連 結 鏈 與 分 支 點 結 合 的 形 態 的 分 支 部 分 。 於 此 等 之 分 支 部 分 之 中 ， 亦 冀 望 如 式 (III-4)的 包 含 通 過 連 結 鏈 與 分 支 點 結 合 的 形 態 的 分 支 結 構 。

【 0044 】



【 0045 】 於 上 述 式 (III-3)及 (III-4) ， 波 浪 線 部 分 為 主 鏈 (a) ， V 為 官 能 基 (c) ， Z^1 為 分 支 點 ， P 為 側 鏈 (b) ， R^{2b} 為 連 結 鏈 。

【0046】式(III-3)及(III-4)中，V表示烷氧基或羥基， Z^1 為Si、Sn、Ge、Pb、P、B、或Al， R^{2b} 表示可具有雜原子的碳數1~12之伸烷基， R^3 表示碳數6~12之芳基、碳數1~12之烷基、或氫原子，P表示包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少1個單體所衍生的結構單元的聚合物鏈。N表示前述Z之價數，m及n各自獨立為滿足下述式(6)的整數；

$$0 \leq m \leq N-1, 0 \leq n \leq N-1 \quad (6)$$

m為2以上的情形，P可為相同亦可為相異，n為2以上的情形，V可為相同亦可為相異， $N-m-n$ 為2以上的情形， R^3 可為相同亦可為相異，分支點對主鏈為包含複數個的情形， Z^1 可為相同或相異。惟，於滿足上述式(6)之關係的同時，本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)必須含有V(官能基(c))及P(側鏈(b))。又，本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，因相對於1條主鏈，只要有1條以上的側鏈即可，故雖可包含未結合側鏈的 Z^1 (m為0的 Z^1)，但此情形亦將 Z^1 定義為分支點。

【0047】上述分支點包含1個雜原子，該雜原子為價數3以上的雜原子。成為分支點的價數3以上之雜原子為選自包含Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及Al的群組的至少1者。此等雜原子之中以Si、Sn、B為較佳，Si為更佳。

【0048】成為上述基V的官能基(c)為選自包含烷氧基及羥基的群組的至少1者。就烷氧基而言，可列舉例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基等。上述官能基(c)之

中，由與極性材料的親和性的觀點來看，甲氧基、乙氧基、及羥基為較佳。官能基(c)可為單獨 1 種之基，亦可為 2 種以上之複數個之基。

【0049】上述式(III-3)及(III-4)中之 R^3 表示碳數 6～12 之芳基、碳數 1～12 之烷基、或氫原子。此等 R^3 之中，以碳數 1～6 之烷基為較佳，正丁基、二級丁基、正丙基、異丙基、乙基、甲基為更佳。 R^3 可為單獨 1 種之基，亦可為 2 種以上之複數個基。

【0050】就可成為 R^{2b} 的具有雜原子的碳數 1～12 之伸烷基而言，具有 S 的碳數 1～12 之伸烷基為較佳， $SR^{2b'}$ ($R^{2b'}$ 表示碳數 1～12 之伸烷基)為更佳。

【0051】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，著眼於該接枝聚合物所含的分支點的雜原子的情形，將該雜原子之價數設為 N，將對 1 個之分支點直接結合的側鏈(b)之平均條數設為 B，將與 1 個之分支點結合的前述官能基(c)的平均個數設為 C 的情形，成為滿足下述式(1)之關係者。藉由滿足此條件，分支點直接或通過連結鏈而與主鏈(a)結合，本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)會成為至少包含側鏈(b)與官能基(c)。

$$N-1 \geq B + C, \quad B > 0, \quad C > 0 \quad (1)$$

【0052】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之與上述分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X 與氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之分支點之平均個數 Y 係滿足下述式(2)之關係。

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)$$

上述 (X/Y) 為 0 時，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)與極性材料的親和性有變差的傾向，上述 (X/Y) 為 1 以上時，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之安定性有降低的傾向。

【0053】由與極性材料的親和性及安定性更優異的觀點來看，上述 (X/Y) 係 0.01 以上 0.99 以下之範圍為較佳，0.01 以上 0.9 以下之範圍為更佳，0.01 以上 0.5 以下之範圍為特佳。於本發明中， (X/Y) (氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)所含的每 1 分支點之官能基(c)之平均個數)，例如，於 Z 為 Si 的情形，係由測定共軛二烯系接枝聚合物(G)之 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的結果而求得。具體而言，係將有 1 個官能基(c)結合的 Si、有 2 個官能基(c)結合的 Si 等之積分值乘以官能基之個數而成者進行合計，藉由與積分值之單純合計進行比較而算出。Z 為 Si 以外之雜原子的情形亦可同樣地求得 (X/Y) 。

【0054】又，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之分支點的平均個數 Y，使用利用電感耦合電漿質譜分析裝置(ICP-MS)所測定的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)中之特定的雜原子(Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及 Al)之含量(質量%)及標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(Mn)而由下述式(7)求得。

(氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之分支點的平均個數 Y)=[(雜原子之含量(質量%))/100]×[(數量平均分子量 Mn)/(苯乙烯所衍生的結構單元之分子量)×(共

軀二烯及因應必要而包含的共軀二烯以外之其它單體所衍生的結構單元之平均分子量)]/(雜原子之原子量)
(7)

【0055】本發明之氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)，氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之與上述分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X，滿足下述式(3)之關係為較佳。

$$0 < X \leq 10 \quad (3)$$

官能基(c)的平均個數 X 係利用後述的方法而算出。上述 X 為 0 時，氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)與極性材料的親和性有變差的傾向，上述 X 超過 10 時，氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)之安定性有降低的傾向。

【0056】由與極性材料的親和性及安定性更優異的觀點來看，X 為 0.01 以上 9.9 以下之範圍為較佳，0.02 以上 9 以下之範圍為更佳，0.05 以上 5 以下之範圍為特佳。於本發明中，氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之與上述分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X，係使用上述氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)所含的每 1 個分支點的官能基(c)的平均個數(X/Y)與上述氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之分支點的平均個數 Y 而求得。

【0057】又，與上述分支點直接結合的側鏈(b)之條數及官能基(c)之個數，於利用本發明之製造方法製造氫化共軀二烯系接枝聚合物(G)的情形，可藉由例如，後述的步驟(A-1)中的活性末端聚合物(I)與官能基改質

共軛二烯系聚合物(F)之進料量之莫耳比、為了將後述的步驟(A-2)中的選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個殘存的官能基(未反應而存在的官能基 V)之一部分不活性化的試藥之使用量及反應時間、及因應必要所使用的極性化合物之種類及添加量，而調整至所冀望之範圍。

【0058】氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之安定性，可藉由例如於常溫、常壓下長期間保存之際的外觀變化及不溶分(膠化物)之生成而評價。又，亦可藉由將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)加熱、減壓，而促進烷氧基矽基或矽醇基之縮合反應的條件，來進行評價。

【0059】與極性材料之親和性，可藉由例如，於玻璃基材上塗布氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)、或含有共氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的聚合物組成物，進行一定時間加熱而硬化後，實施剝離強度之測定及方格試驗等而評價。又，藉由烷氧基矽基或矽醇基之縮合反應性，可評價與玻璃及矽石等之極性材料的反應性、及親和性。將包含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的溶液，於酸性或鹼性條件下振盪之際，於縮合反應性為高的情形，因有不溶分(膠化物)生成，故以其之有無，可評價與玻璃及矽石等之極性材料的反應性。

【0060】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之與上述分支點直接結合的側鏈(b)之平均條數設為 W，將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之分支點的平均個數

設為 Y 時， (W/Y) 滿足下述式 (4) 之關係為較佳。

$$0.5 \leq (W/Y) \quad (4)$$

【0061】上述 (W/Y) 係 0.6 以上 ($0.6 \leq (W/Y)$) 為更佳，0.8 以上 ($0.8 \leq (W/Y)$) 為進一步較佳。於本發明中，氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 每 1 分子之與上述分支點直接結合的側鏈 (b) 之平均條數 W ，於利用本發明之製造方法製造氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 的情形，係使用下述步驟 (A-1) 中的成為氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之側鏈 (b) 的活性末端聚合物 (I) 之每活性末端的進料量 (莫耳數) 與官能基改質共軛二烯系聚合物 (F) 之進料量 (莫耳數) 而由下述式 (8) 求得。

(氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 每 1 分子之與上述分支點直接結合的側鏈 (b) 之平均條數 W) = (側鏈 (b) 的活性末端聚合物 (I) 之每活性末端的進料量 (莫耳數)) / (官能基改質共軛二烯系聚合物 (F) 之進料量 (莫耳數)) (8)

【0062】又，氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 每 1 分子之分支點的平均個數 Y ，係利用上述的方法而算出。上述 (W/Y) 為小於 0.5 時，氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之流動性降低，加工性與力學特性的平衡有變差的傾向。

【0063】氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之分支的程度，可由下列判斷：對於氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之利用絕對法而得的重量平均分子量 (M_w)，將其迴轉半徑 (R) 進行雙對數作圖時的傾斜度 (α_s)、或對於氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之利用絕對法而得的重量平

均分子量 (M_w)，將其固有黏度 (η) 進行雙對數作圖時之傾斜度 (α_η)。通常之直鏈狀聚合物之無規則線圈鏈係 α_s 、 α_η 之任一者皆表示 0.6~0.8 左右的值，小於 0.6 則暗示有分支鏈存在。本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之 α_s 或 α_η 之值係小於 0.6 為較佳，0.55 以下為更佳，0.50 以下為進一步較佳。又，氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之利用絕對法而得的重量平均分子量 (M_w) 與旋轉半徑 (R) 或固有黏度 (η) 之雙對數作圖，可藉由例如 SEC-MALS-VISCO 法而取得。SEC-MALS-VISCO 法為液體層析 (SEC) 的一種，其係利用分子大小 (流體力學的體積) 的不同而進行高分子鏈的分離，藉由組合示差折射率計 (RI)、多角度光散射偵測器 (MALS)、黏度偵測器 (VISCO)，可算出經以 SEC 分別大小的高分子溶液之各分子量的旋轉半徑、固有黏度。本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之 α_s 或 α_η 的值為上述之範圍時，氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之流動性提升，加工性與力學特性的平衡有優異的傾向。

【0064】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 係之氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 每 1 分子之與上述分支點直接結合的側鏈 (b) 之平均條數 W 較佳為 1 以上，2 以上為更佳，3 以上為進一步較佳。上述側鏈 (b) 之平均條數 W 係利用上述的方法而算出。上述側鏈 (b) 之平均條數 W 為小於 1 時，氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G) 之流動性降低，加工性與力學特性的平衡有變差的傾向。

【0065】又，於利用本發明之製造方法製造氫化共

軛二烯系接枝聚合物(G)的情形，上述側鏈(b)之平均條數 W ，可利用例如，後述的步驟(A-1)中的活性末端聚合物(I)與官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量之比，而調整為所冀望之範圍。例如，(活性末端聚合物(I)之進料量(莫耳數))/(官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量(莫耳數))=4/1 的情形，側鏈(b)之平均條數 W 成為 4 條。惟， W 之上限為官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子具有的官能基 V 之個數。

【0066】氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)所含的主鏈(a)的聚合物與側鏈(b)的聚合物之組合未特別限制，可相同亦可相異，可因應目的而設計。主鏈(a)的聚合物與側鏈(b)的聚合物不同，係意指選自包含下述(i)~(iv)的群組的至少 1 者不同。

(i)主鏈(a)的聚合物之分子量與側鏈(b)的聚合物之分子量不同。

(ii)主鏈(a)的聚合物之單體所衍生的結構單元之種類或種類的組合，與側鏈(b)的聚合物之單體所衍生的結構單元之種類或種類的組合不同。

(iii)主鏈(a)及側鏈(b)各自包含複數個之同一種單體所衍生的結構單元的情形，主鏈(a)的聚合物之單體所衍生的結構單元組成比，與側鏈(b)的聚合物之單體所衍生的結構單元組成比不同。

(iv)主鏈(a)及側鏈(b)各自包含共軛二烯所衍生的結構單元的情形，主鏈(a)的聚合物之共軛二烯所衍生的結構單元的乙烯基含量，與側鏈(b)的聚合物之共軛二

烯所衍生的結構單元的乙烯基含量不同。

【0067】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，於構成其聚合物的全部單體所衍生的結構單元之中，50 質量%以上為選自包含丁二烯及異戊二烯的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元為較佳的一態樣。丁二烯及異戊二烯所衍生的結構單元之合計含量，相對於氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之全部單體所衍生的結構單元而言，60~100 質量%為更佳，70~100 質量%為進一步較佳。

【0068】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)中之丁二烯及異戊二烯以外之其它單體所衍生的結構單元之含量，50 質量%以下為較佳，40 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。例如，芳香族乙烯化合物所衍生的結構單元為上述範圍以下時，本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之加工性有提升的傾向。

【0069】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，其接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化。本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，由耐熱性及耐候性之觀點來看，氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G')中之共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵係 50 莫耳%以上經氫化為較佳，80 莫耳%以上經氫化為更佳，90 莫耳%以上經氫化為進一步較佳。又氫化率通常為 100 莫耳%以下。再者，氫化率可為實質上 100 莫耳%(即實質上完全氫化)。又，氫化率係使用 $^1\text{H-NMR}$ ，各自算出氫化之

前後聚合物中之共軛二烯所衍生的結構單元所含的碳-碳雙鍵之含量，由此等含量而求得的值。

【0070】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之重量平均分子量(Mw)係 5,000 以上 2,000,000 以下者為較佳一態樣，30,000 以上 1,500,000 以下為較佳，超過 100,000 且 1,000,000 以下為更佳。氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之 Mw 為前述範圍內時，有製造時之製程通過性優異、經濟性變良好的傾向。又，包含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的聚合物組成物之加工性有提升的傾向。

【0071】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之分子量分布(Mw/Mn)係 1.0~20.0 為較佳，1.0~10.0 為更佳，1.0~5.0 為進一步較佳，1.0~2.0 為特佳。Mw/Mn 為前述範圍內時，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之黏度的離差(dispersion)小，為更佳。又，於本發明中，Mn 係意指數量平均分子量，Mn 為由 GPC 之測定而求得的標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量。又，分子量分布(Mw/Mn)係意指由 GPC 之測定所求得的標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)之比。

【0072】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之乙烯基含量未被特別限制，但 90 莫耳%以下為較佳一態樣，80 莫耳%以下為更佳，70 莫耳%以下為進一步較佳。氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之乙烯基含量為 0.5 莫耳%以上為較佳，1 莫耳%以上為更佳。本發明之氫化

共軛二烯系接枝聚合物(G)之乙烯基含量為藉由氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G')之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜，與主鏈(a)的情形同樣地算出。

【0073】氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之乙烯基含量可因應目的而設計，例如，乙烯基含量小於 50 莫耳 % 時，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之玻璃轉移溫度(T_g)變低，流動性、低溫特性為優異的傾向。又，50 莫耳 % 以上時，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之耐熱性有優異的傾向。又，就單體所衍生的結構單元而言，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)為僅由丁二烯所衍生的結構單元所構成的情形，為了防止氫化後的結晶化所致的性能降低，將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之乙烯基含量作成 25 莫耳 % 以上為較佳。

【0074】氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之玻璃轉移溫度(T_g)可依丁二烯、異戊二烯及其它之共軛二烯等之共軛二烯所衍生的結構單元的乙烯基含量、共軛二烯的種類、共軛二烯以外之單體所衍生的結構單元之含量等而變化，但 $-150 \sim 50^\circ\text{C}$ 為較佳， $-130 \sim 50^\circ\text{C}$ 為更佳， $-130 \sim 30^\circ\text{C}$ 為進一步較佳。 T_g 為上述範圍時，例如，可抑制黏度變高且處理變容易。

【0075】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)中的主鏈(a)與側鏈(b)之質量比(a)/(b)係 $0.05/99.95 \sim 90/10$ 之範圍為較佳， $0.1/99.9 \sim 80/20$ 之範圍為更佳， $0.5/99.5 \sim 70/30$ 之範圍為進一步較佳。主鏈與側鏈之質量比為上述範圍時，包含氫化共軛二烯系接枝聚合物

(G)的聚合物組成物之加工性有提升的傾向。

【0076】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，源自其製造所使用的聚合觸媒、氫化觸媒等的觸媒殘渣量的總量，以金屬換算，於0~500ppm之範圍為較佳。例如，作為用以製造氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G')之聚合觸媒，使用如後述的有機鋰化合物等之有機鹼金屬的情形，可包含鋰等之鹼金屬。又，於後述的共軛二烯系接枝聚合物(G')之氫化，使用齊格勒(Ziegler)系觸媒作為氫化觸媒的情形，可包含鎳、鋁。觸媒殘渣量的總量為上述範圍，加工等之際黏性不會降低，又本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之耐熱性會提升。氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之觸媒殘渣量的總量，以金屬換算，更佳為0~300ppm，進一步較佳為0~200ppm。又，觸媒殘渣量，例如可藉由使用電感耦合電漿質譜分析裝置(ICP-MS)、偏光的季曼原子吸收分光光度計(polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometer)而測定。

【0077】就將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之觸媒殘渣量設成此種特定量的方法而言，可列舉將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)純化，將觸媒殘渣充分去除的方法等。就純化的方法而言，利用水或溫水、酸性水溶液、或甲醇、丙酮等為代表的有機溶劑的洗淨、或利用超臨界流體二氧化碳的洗淨為較佳。於洗淨，藉由使用酸性水溶液，可提高洗淨效率。就使用的酸而言，例如，鹽酸、硝酸、硫酸等之一元或多元之強酸；乙酸、

丙酸、琥珀酸、檸檬酸等之一元或多元羧酸；碳酸、磷酸等之一元或多元之弱酸為較佳。就洗淨次數而言，由經濟的觀點來看，1~20次為較佳，1~10次為更佳。又，就洗淨溫度而言，20~100℃為較佳，40~90℃為更佳。又藉由於聚合反應之前利用蒸餾或吸附劑去除阻礙聚合進行的雜質，而提高單體的純度然後再進行聚合，因減少所需的聚合觸媒量，而可減少觸媒殘渣量。

【0078】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)，鹵素含量為0~1,000ppm者為較佳。例如，作為用以製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，使用氯矽烷改質共軛二烯系聚合物的情形，成為基準的鹵素係氯。藉由鹵素含量於上述範圍，有透明性、耐熱性、耐候性變良好的傾向。就氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之鹵素含量而言，更佳為0~500ppm，進一步較佳為0~100ppm。又，鹵素含量，可藉由使用例如燃燒離子層析法而測定。

【0079】就將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之鹵素含量作成此種特定量的方法而言，可列舉使用不產生為副產物之鹵化物的烷氧基矽烷改質共軛二烯系聚合物作為用以製造氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之原料的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)的方法。

【0080】

< 氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之製造方法 >

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之製造方法未被特別限制。

可列舉例如，(i)將包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的巨單體(包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物之活性末端，與具有聚合性官能基的化合物反應而獲得的巨單體)與包含共軛二烯的單體進行聚合，製作共軛二烯系接枝聚合物，將所獲得的共軛二烯系接枝聚合物進行氫化，而製造氫化共軛二烯系接枝聚合物的方法(由巨單體所含的聚合性官能基、及與巨單體反應的單體而獲得的聚合物鏈所衍生的部分為主鏈/包含巨單體所含的聚合性官能基的化合物所衍生的部分以外之聚合物鏈所衍生的部分為側鏈)；

(ii)於四甲基乙二胺存在下，使包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物與有機鹼金屬化合物反應，將該聚合物作成具有金屬活性部分的聚合物後，由該金屬活性部分聚合包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體的單體，製作共軛二烯系接枝聚合物，將所獲得的共軛二烯系接枝聚合物氫化，而製造氫化共軛二烯系接枝聚合物的方法(與有機鹼金屬化合物反應的聚合物所含的聚合物鏈所衍生的部分為主鏈/由金屬活性部分聚合而獲得的聚合物鏈所衍生的部分為側鏈)；

(iii)調製包含共軛二烯所衍生的結構單元且具有 2 個活性末端的聚合物、與包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元

且具有 1 個活性末端的聚合物之混合物，於此混合物中添加具有 3 個以上之反應性部位的偶合劑而使其反應，製作共軛二烯系接枝聚合物，將所獲得的共軛二烯系接枝聚合物氫化，而製造氫化共軛二烯系接枝聚合物的方法(具有 2 個活性末端的聚合物所含的聚合物鏈所衍生的部分為主鏈/具有 1 個活性末端的聚合物所含的聚合物鏈所衍生的部分為側鏈)；

(iv)將事先合成的包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物以官能基改質而製作官能基改質聚合物，使該官能基改質聚合物所含的官能基，與包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體的單體聚合而成的聚合物的活性末端反應，製作共軛二烯系接枝聚合物，將所獲得的共軛二烯系接枝聚合物進行氫化，而製造氫化共軛二烯系接枝聚合物的方法(官能基改質聚合物所含的聚合物鏈所衍生的部分為主鏈/具有活性末端的聚合物所含的聚合物鏈所衍生的部分為側鏈)等。

【0081】此等之製造方法之中，亦可自由控制氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之主鏈、及側鏈之重量平均分子量及乙烯基含量、側鏈的條數等，又，因可簡便地導入所冀望的官能基，而較佳為上述(iv)使包含共軛二烯所衍生的結構單元的官能基改質聚合物，與包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體的單體聚合而成的聚合物的活性末端反應，製作共軛二烯系接枝聚合物，將所獲得的共軛二烯系接枝聚合物

氫化，而製造氫化共軛二烯系接枝聚合物的方法。

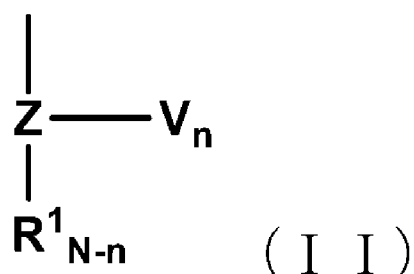
【0082】就本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之製造方法而言，包含下述步驟(A-1)、步驟(B)、及步驟(C)的製造方法為較佳。

【0083】(A-1)使下述式(I)所表示的活性末端聚合物(I)、與具有包含下述式(II)所示的官能基的部分作為分支鏈的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)反應，而製作共軛二烯系接枝聚合物(G')的步驟

【0084】 P-X (I)

(式(I)中，P表示包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少1個單體所衍生的結構單元的聚合物鏈，X表示陰離子聚合之活性末端。)

【0085】



(式(II)中，V表示烷氧基或羥基，Z為Si、Sn、Ge、Pb、P、B、或Al，R¹表示碳數6~12之芳基、碳數1~12之烷基、或氫原子，N表示前述Z之價數，n為滿足下述式(5)的整數；

$$1 \leq n \leq N-1 \quad (5)$$

n為2以上的情形，V可為相同亦可為相異，N-n為

2 以上的情形， R^1 可為相同亦可為相異，對於主鏈，分支鏈含有複數個的情形， Z 可為相同亦可為相異。)；及

(B)將上述共軛二烯系接枝聚合物(G')所含的至少一部分之共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵進行氫化而形成氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的步驟；及

(C)回收所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的步驟。

【0086】又，官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之分支鏈係意指官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之主鏈以外的部分，此主鏈，係與共軛二烯系接枝聚合物中的主鏈(a)同樣地，指包含構成主鏈的共軛二烯的全部單體所衍生的結構單元部分整體。

【0087】

[步驟(A-1)]

上述步驟(A-1)所使用的活性末端聚合物(I)可使用周知之聚合方法而製造。例如，對於聚合末端，藉由於惰性溶劑中，將可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物作為起始劑，因應必要而於極性化合物之存在下，使單體進行陰離子聚合，可獲得活性末端聚合物(I)。此活性末端聚合物(I)之 P 成為上述共軛二烯系接枝聚合物(G')之側鏈(b')。

【0088】成為構成活性末端聚合物(I)的單體所衍生的結構單元的單體之具體例、適合態樣等之說明、及活性末端聚合物(I)所含的單體所衍生的結構單元之具體例及適合態樣之說明，係與關於氫化共軛二烯系接枝聚合

物(G)之側鏈(b)的說明相同。

【0089】就可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物而言，有機鹼金屬化合物為較佳，有機鋰化合物為更佳。就上述有機鋰化合物而言，可列舉例如，甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、戊基鋰等。

【0090】就上述溶劑而言，可列舉例如，正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等之脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等之脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴等。

【0091】上述陰離子聚合之際，可添加極性化合物。極性化合物係於陰離子聚合中，通常，不使反應失活，而使用於用以調整共軛二烯部位之微結構(乙烯基含量)。就極性化合物而言，可列舉例如，二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲基胺等之3級胺；鹼金屬醇鹽(alkali metal alkoxide)、膦化合物等。極性化合物，相對於有機鹼金屬化合物1莫耳，通常以0.01~1000莫耳之量使用。

【0092】上述陰離子聚合之溫度，通常為-80~150℃之範圍，較佳為0~100℃之範圍，更佳為10~90℃之範圍。聚合樣式可為批次式或連續式之任一者。

【0093】上述活性末端聚合物(I)之P經由後述的氫化步驟，最終地，成為本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之側鏈(b)。上述活性末端聚合物(I)之P之重量平均分子量(Mw)、乙烯基含量、T_g之適合態樣等的說

明，係與關於本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之側鏈(b)者相同。

【0094】於上述步驟(A-1)，官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，例如，可藉由將未改質共軛二烯系聚合物(F')於後述的改質步驟藉由官能基進行改質而獲得。前述未改質共軛二烯系聚合物(F')之製造方法未被特別限制，但較佳為例如，乳化聚合法、溶液聚合法，由所獲得的聚合物之分子量分布的觀點來看，更佳為溶液聚合法。官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之官能基改質以外之部分成為上述共軛二烯系接枝聚合物(G')之主鏈(a')。

【0095】成為構成未改質共軛二烯系聚合物(F')的單體所衍生的結構單元的共軛二烯之具體例、適合例、及其適合含量、以及共軛二烯以外之其它單體(芳香族乙烯化合物)之具體例、適合例、適合含量等之說明，係與關於氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之主鏈(a)的說明相同。又，未改質共軛二烯系聚合物(F')之重量平均分子量(M_w)、乙烯基含量、T_g之適合態樣等之說明，係與關於氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之主鏈(a)的說明相同。

【0096】就為未改質共軛二烯系聚合物(F')之製造方法之一例的上述乳化聚合法而言，可適用周知或按照周知的方法。例如，將包含指定量之共軛二烯的單體於乳化劑之存在下，乳化分散於分散媒中，利用自由基聚合起始劑而乳化聚合。

【0097】就乳化劑而言，可列舉例如碳數 10 以上之長鏈脂肪酸鹽及松香酸(*rosin acid*)鹽等。就長鏈脂肪酸鹽而言，可列舉例如，癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等之脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽等。

【0098】就分散媒而言，通常使用水。於聚合時之安定性未被阻礙的範圍內，分散媒可包含甲醇、乙醇等之水溶性有機溶劑。

【0099】就自由基聚合起始劑而言，可列舉例如過硫酸銨、過硫酸鉀的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

【0100】為了調整所獲得的未改質共軛二烯系聚合物(F')之分子量，可使用鏈轉移劑。就鏈轉移劑而言，可列舉例如，三級十二基硫醇、正十二基硫醇等之硫醇類；四氯化碳、硫乙醇酸、雙萜、萜品油烯(*terpinolene*)、 γ -萜品烯、 α -甲基苯乙烯二聚體等。

【0101】乳化聚合之溫度可依使用的自由基聚合起始劑之種類等而適宜設定，但通常為 0~100℃之範圍，較佳為 0~60℃之範圍。聚合樣式可為連續聚合、批次聚合之任一者。

【0102】聚合反應可藉由聚合停止劑之添加而停止。就聚合停止劑而言，可列舉例如，異丙基羥基胺、二乙基羥基胺、羥基胺等之胺化合物、氫醌及苯醌等之醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0103】聚合反應停止後，因應必要可添加老化防止劑。聚合反應停止後，從所獲得的乳膠，因應必要去

除未反應單體，接著，將氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等之鹽作為凝固劑，因應必要一邊添加硝酸、硫酸等之酸一邊將凝固系統之 pH 調整為指定的值，使上述未改質共軛二烯系聚合物(F')凝固後，藉由將分散媒分離而回收聚合物。接著水洗、及脫水後，藉由乾燥，可獲得上述未改質共軛二烯系聚合物(F')。又，於凝固之際，因應必要，預先將乳膠與油展於乳化分散液的油加以混合，可回收呈經油展的未改質共軛二烯系聚合物(F')。

【0104】就為未改質共軛二烯系聚合物(F')之製造方法之一例的上述溶液聚合法而言，可應用周知或按照周知的方法。例如，於溶劑中，使用齊格勒系觸媒、茂金屬系觸媒、或可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物作為起始劑，因應必要，於極性化合物之存在下，將包含共軛二烯的單體進行聚合。

【0105】就溶劑而言，可列舉例如，正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等之脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等之脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴等。

【0106】就上述起始劑而言，可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物為較佳，可陰離子聚合的活性金屬化合物為更佳。

【0107】就可陰離子聚合的活性金屬而言，可列舉例如，鋰、鈉、鉀等之鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鋇、鋇等之鹼土金屬；鐳、釷等之鐳系元素系稀土類金屬等。此等之中以鹼金屬及鹼土金屬為較佳，鹼金屬為更佳。

【0108】就可陰離子聚合的活性金屬化合物而言，有機鹼金屬化合物為較佳。就有機鹼金屬化合物而言，可列舉例如，甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、苯基鋰、二苯乙烯鋰等之有機單鋰化合物；二鋰代甲烷(dilithiomethane)、二鋰代萘、1,4-二鋰代丁烷、1,4-二鋰代-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰代苯等之多官能性有機鋰化合物；鈉萘、鉀萘等。此等有機鹼金屬化合物之中以有機鋰化合物為較佳，有機單鋰化合物為更佳。

【0109】上述起始劑之使用量，可因應未改質共軛二烯系聚合物(F')及官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之融熔黏度、分子量等而適當設定，但相對於包含共軛二烯的全部單體 100 質量份，通常以 0.01~3 質量份之量使用。

【0110】將有機鹼金屬化合物作為起始劑使用的情形，上述有機鹼金屬化合物亦可使與二丁基胺、二己基胺、二苄基胺等之 2 級胺反應，而作為有機鹼金屬鹽胺使用。

【0111】極性化合物係於陰離子聚合中，通常，不使反應失活，而使用於用以調整共軛二烯部位之微結構(乙烯基含量)。就極性化合物而言，可列舉例如，二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲基胺等之 3 級胺；鹼金屬醇鹽、膦化合物等。極性化合物相對於有機鹼金屬化合物 1 莫耳，通

常以 0.01~1000 莫耳之量使用。

【0112】溶液聚合之溫度，通常為 -80~150℃之範圍，較佳為 0~100℃之範圍，更佳為 10~90℃之範圍。聚合樣式可為批次式或連續式之任一者。

【0113】上述溶液聚合之聚合反應可藉由聚合停止劑之添加而停止。就聚合停止劑而言，可列舉例如，甲醇、異丙醇等之醇。將所獲得的聚合反應液注入甲醇等之不良溶劑，使未改質共軛二烯系聚合物(F')析出；或者將聚合反應液以水洗淨，分離後，藉由乾燥可將上述未改質共軛二烯系聚合物(F')單離。

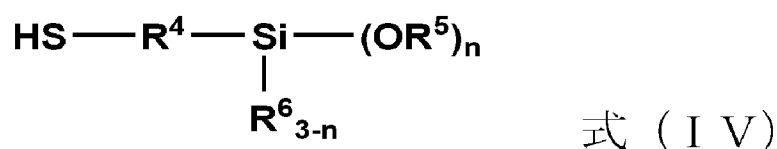
【0114】如此所獲得的未改質共軛二烯系聚合物(F')可以直接進行經由官能團的改質，但亦可於利用後述的氫化方法將該共軛二烯系聚合物中之共軛二烯所衍生的結構單元所含的碳-碳雙鍵之至少一部份氫化後，進行改質。

【0115】藉由將上述未改質共軛二烯系聚合物(F')經由官能基進行改質，而製造具有包含上述式(II)所示的官能基的部分作為分支鏈的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)的方法未被特別限制，但由導入較佳結構之官能基的觀點來看，可列舉例如，使未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵與具有巯基(-SH)的化合物進行自由基加成反應，藉此將烷氧基矽烷化合物所衍生的官能基導入的方法；將未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵，於含有鉑化合物的觸媒及因應必要

使用的輔觸媒之存在下進行氫矽化，藉此將烷氧基矽烷化合物所衍生的官能基導入的方法等。此等之製造方法之中，由改質試藥、觸媒的取得性、製造成本的觀點來看，使具有巰基(-SH)的化合物進行自由基加成反應的方法為較佳，由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之安定性的觀點來看，利用氫矽化將烷氧基矽烷化合物所衍生的官能基導入的方法為較佳。

【0116】使上述未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵與具有巰基(-SH)的化合物進行自由基加成反應，藉此將烷氧基矽烷化合物所衍生的官能基導入的方法而言，較佳為使下述式(IV)所示的矽烷化合物(IV)進行自由基加成反應至未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵的方法。

【0117】



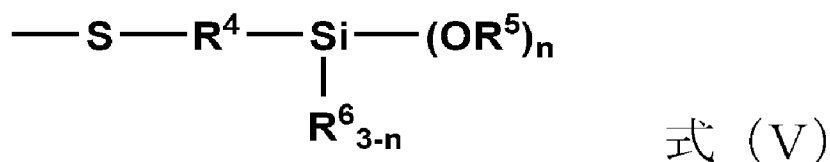
(式(IV)中， R^4 表示碳數1~6之2價之伸烷基， R^5 、及 R^6 各自獨立表示碳數6~12之芳基、碳數1~12之烷基、或氫原子， n 為1~3之整數， n 為2以上的情形， R^5 可為相同亦可為相異， $3-n$ 為2以上的情形， R^6 可為相同亦可為相異。)

【0118】就上述矽烷化合物(IV)而言，可列舉例如，巰基亞甲基甲基二乙氧基矽烷、巰基亞甲基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧

基矽烷、2-巰基乙基甲氧基二甲基矽烷、2-巰基乙基乙氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基乙基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基乙基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基乙氧基二甲基矽烷等。此等矽烷化合物可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0119】藉由使上述矽烷化合物(IV)之巰基(-SH)，對未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵進行自由基加成反應，可獲得官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，其具有矽烷化合物(IV)所衍生的官能基，具體而言，具有作為官能基之下述式(V)所示的部分結構。

【0120】



(式(V)中， R^4 、 R^5 、 R^6 、及 n 之定義與式(IV)相同。)

【0121】使上述矽烷化合物(IV)加成至未改質共軛二烯系聚合物(F')的方法並未特別限定，例如，可採用於未改質共軛二烯系聚合物(F')中添加矽烷化合物(IV)，進一步因應必要添加自由基發生劑，於有機溶劑之存在下或非存在下進行加熱的方法。使用的自由基發生劑並未特別限制，通常可使用市售的有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

【0122】就上述有機過氧化物而言，可列舉例如，甲基乙基酮過氧化物、環己酮過氧化物、3,3,5-三甲基環己酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物、乙醯丙酮過氧化物、1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷、1,1-雙(三級己基過氧基)環己烷、2,2-雙(三級丁基過氧基)丁烷、三級丁基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物、二異丙基苯氫過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、2,5-二甲基己烷 2,5-二氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、二(三級丁基)過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、雙(三級丁基過氧基異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、2,5-己醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、過氧琥珀酸、過氯化苯甲醯及其取代體、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、間甲苯甲醯基過氧化物、二異丙基過氧基二碳酸酯、三級丁基-2-乙基己酸酯、二-2-乙基己基過氧基二碳酸酯、二甲氧基異丙基過氧基碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)過氧基二碳酸酯、三級丁基過氧基乙酸酯、過氧異丁酸三級丁酯、三級丁基過氧基新癸酸酯、三級丁基過氧基辛酸酯、三級丁基過氧基 3,3,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧基月桂酸酯、三級丁基過氧基碳酸酯、三級丁基過氧基苯甲酸酯、三級丁基過氧基異丁酸酯等。

【0123】就上述偶氮系化合物而言，可列舉例如，2,2'-偶氮雙異丁腈、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、

2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮雙(2-羥基甲基丙腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2-氰基-2-丙基偶氮甲醯胺、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈等。

上述自由基發生劑可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0124】就上述方法所使用的有機溶劑而言，一般可列舉烴系溶劑、鹵素化烴系溶劑。此等有機溶劑之中，以正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶劑為較佳。

上述有機溶劑可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0125】再者，利用上述方法進行加成改質化合物的反應時，由抑制副反應的觀點等，可添加老化防止劑。

就此時所使用的較佳老化防止劑而言，可列舉例如，2,6-二(三級丁基)-4-甲基酚(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-硫雙(3-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基酚)(AO-40)、3,9-雙[1,1-二甲基-2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-雙[(辛硫基)甲基]-6-甲基酚(Irganox1520L)、2,4-雙[(十二基硫基)甲基]-6-甲基酚(Irganox1726)、2-

[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苯基)乙基]-4,6-二-三級戊基苯基丙烯酸酯 (SumilizerGS)、2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯 (SumilizerGM)、6-三級丁基-4-[3-(2,4,8,10-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷呋-6-基氧基)丙基]-2-甲基酚 (SumilizerGP)、亞磷酸參(2,4-二-三級丁基苯基)(Irgafos168)、二(十八基)3,3'-二硫雙丙酸酯、氫醌、對甲氧基酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對伸苯二胺(Nocrac 6C)、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(ADEKA LA-77Y)、N,N-二(十八基)羥基胺(IrgastabFS042)、雙(4-三級辛基苯基)胺(Irganox5057)等。

上述老化防止劑可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

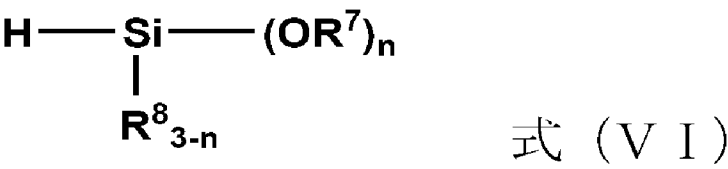
【0126】老化防止劑之添加量，相對於未改質共軛二烯系聚合物(F')100 質量份，0~10 質量份為較佳，0~5 質量份為更佳。

【0127】使上述矽烷化合物(IV)加成至未改質共軛二烯系聚合物(F')的反應中的溫度係 10~200℃為較佳，50~180℃為更佳。又反應時間係 1~200 小時為較佳，1~100 小時為更佳，1~50 小時為進一步較佳。

【0128】將未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵，於含有鉑化合物的觸媒及因應必要所使用的輔觸媒的存在下進行氫矽化，藉此將烷氧基矽烷化合物所衍生的官能基導入的方法而言，較佳為將未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵，於含有鉑化合物

的觸媒之存在下(較佳為於含有鉑化合物的觸媒及輔觸媒之存在下)，利用下述式(VI)所示的矽烷化合物(VI)進行氫矽化的方法。

【 0129 】

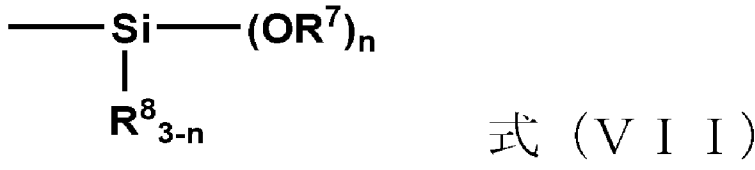


(式(VI)中，R⁷、及 R⁸ 各自獨立表示碳數 6~12 之芳基、或碳數 1~12 之烷基，n 為 1~3 之整數，n 為 2 以上的情形，R⁷ 可為相同亦可為相異，3-n 為 2 以上的情形，R⁸ 可為相同亦可為相異。)

【 0130 】就上述矽烷化合物(VI)而言，可列舉例如，三甲氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基二乙氧基矽烷、二甲基乙氧基矽烷等。此等矽烷化合物可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【 0131 】由上述矽烷化合物(VI)，藉由使未改質共軛二烯系聚合物(F')中所含的碳-碳雙鍵經氫矽化反應，可獲得官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，其具有矽烷化合物(VI)所衍生的官能基，具體而言，具有作為官能基之下述式(VII)所示的部分結構。

【 0132 】



(式(VII)中， R^7 、 R^8 、及 n 之定義與式(VI)相同。)

【0133】就上述氫矽化反應所使用的含有鉑化合物的觸媒而言，未特別限定，但可列舉例如，氯化鉑酸、氯化鉑酸之醇溶液、鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯或二甲苯溶液；肆三苯基膦鉑、二氯雙三苯基膦鉑、二氯雙乙腈鉑、二氯雙苯甲腈鉑、二氯環辛二烯鉑等、鉑-碳、鉑-氧化鋁、鉑-二氧化矽等之負載型觸媒等。

由進行氫矽化之際的選擇性的面向來看，0 價之鉑錯合物為較佳，鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯或二甲苯溶液為更佳。

【0134】含有鉑化合物的觸媒之使用量未被特別限定，但由反應性、生產性等的點來看，相對於上述矽烷化合物(VI)1 莫耳，含有的鉑原子成為 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ 莫耳的量為較佳， $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳的量為更佳。

【0135】就上述反應中的輔觸媒而言，使用選自包含無機酸之銨鹽、醯胺化合物(acid amide compound)及羧酸的 1 種以上為較佳。

【0136】就無機酸之銨鹽而言，可列舉例如，氯化銨、硫酸銨、胺基磺酸銨、硝酸銨、磷酸二氫一銨、磷酸氫二銨、磷酸三銨、二亞磷酸銨、碳酸銨、碳酸氫銨、硫化銨、硼酸銨、氟硼酸銨等。此等之中以 pK_a 為 2 以上的無機酸之銨鹽為較佳，碳酸銨、碳酸氫銨為更佳。

【0137】就醯胺化合物而言，可列舉例如，甲醯

銨、乙醯銨、N-甲基乙醯銨、N,N-二甲基乙醯銨、丙醯銨、丙烯醯銨、丙二醯胺、琥珀醯胺、苯甲醯胺、反丁烯二醯胺、苯甲醯胺、鄰苯二甲醯胺、棕櫚醯胺、硬脂醯胺等。

【0138】就羧酸而言，可列舉例如，甲酸、乙酸、丙酸、酪酸、甲氧基乙酸、戊烷酸、己酸、庚烷酸、辛烷酸、乳酸、乙醇酸等。此等之中以甲酸、乙酸、乳酸為較佳，乙酸為更佳。

【0139】輔觸媒之使用量未被特別限定，但由反應性、選擇性、成本等之觀點來看，相對於上述矽烷化合物(VI)1 莫耳， $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ 莫耳為較佳， $1 \times 10^{-4} \sim 0.5 \times 10^{-1}$ 莫耳為更佳。

【0140】又，上述氫矽化反應可於無溶劑進行，但亦可使用溶劑。就可使用的溶劑而言，可列舉例如，戊烷、己烷、環己烷、庚烷、異辛烷、苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶劑；二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等之醚系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯系溶劑；N,N-二甲基甲醯銨等之非質子性極性溶劑；二氯甲烷、氯仿等之氯化烴系溶劑等。此等溶劑可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0141】上述氫矽化反應中的反應溫度未被特別限定，通常為 0℃以上之溫度，因應必要可於加熱條件下進行，但 0～200℃為較佳。為了獲得適當的反應速度，使於加熱下反應為較佳，由此種觀點來看，反應溫度係 40～110℃為更佳，40～90℃為進一步較佳。又，反應

時間亦未被特別限定，通常 1～60 小時左右，但 1～30 小時為較佳，1～20 小時為更佳。

【0142】於上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，具有上述式(V)或式(VII)所示的部分結構的官能基可含有單獨 1 種，亦可含有 2 種以上。因此，官能基改質共軛二烯系聚合物(F)可為由選自包含上述矽烷化合物(IV)及矽烷化合物(VI)的群組的 1 種之化合物所改質的二烯系聚合物，亦可為由 2 種以上之化合物所改質的二烯系聚合物。

【0143】由所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之與極性材料的親和性、安定性的觀點來看，上述式(II)中之 Z 係 Si、Sn、B 為較佳，Si 為更佳。

【0144】由所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之與極性材料的親和性、安定性、後述的偶合步驟中的反應性之觀點來看，就上述式(II)中之官能基 V 而言，烷氧基為較佳，碳數 1～5 之烷氧基為更佳，甲氧基、及乙氧基為特佳。

【0145】上述式(II)中之 n 為滿足上述式(5)的整數，由後述的偶合步驟中的反應性、與所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之分支點結合的側鏈之條數的控制的觀點來看，2 以上為較佳，3 以上為更佳，與「Z 之價數-1」相同者為特佳。

【0146】官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子之上述式(II)所示的部分的平均個數，1～50 個為較佳，2～30 個為更佳，3～20 個為進一步較佳。

【0147】官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子之上述式(II)中的官能基 V 的平均個數係 2~150 個為較佳，4~90 個為更佳，6~60 個為進一步較佳。

【0148】官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子之上述式(II)中之官能基 V 的平均個數，使用官能基改質共軛二烯系聚合物(F)所含的官能基 V 的官能基當量(g/eq)與標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)，由下述式(9)求得。

(官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子之上述式(II)中之官能基 V 的平均個數)=[(數量平均分子量 Mn)/(苯乙烯所衍生的結構單元之分子量)×(共軛二烯及因應必要所含的共軛二烯以外之其它單體所衍生的結構單元之平均分子量)]/(官能基 V 之官能基當量) (9)

【0149】又，官能基改質共軛二烯系聚合物(F)所含的官能基 V 之官能基當量係意指官能基 V 每 1 個之共軛二烯及因應必要所含的共軛二烯以外之其它單體的質量。官能基之當量，使用 ¹H-NMR，由來自官能基 V 的峰與來自聚合物主鏈的峰的面積比而算出。又，來自官能基 V 的峰係指來自烷氧基及羥基的峰。

【0150】未改質共軛二烯系聚合物(F')與上述矽烷化合物(IV)或矽烷化合物(VI)之混合比例，例如，只要適當設定成使官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子之式(II)所含的官能基 V 的平均個數成為所冀望的值即可，例如，只要混合成使未改質共軛二烯系聚合物(F')與上述矽烷化合物(IV)或矽烷化合物(VI)之質量比成為

0.3 ~ 100 即可。

【0151】官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之 M_w 及乙烯基含量之適合範圍係與未改質共軛二烯系聚合物(F')的情形相同。

【0152】上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之於38℃測定的融熔黏度係 0.1 ~ 2,000 Pa · s 為較佳，0.1 ~ 1500 Pa · s 為更佳，0.1 ~ 1000 Pa · s 為進一步較佳。官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之融熔黏度為前述範圍內時，有製造時之製程通過性優異、經濟性變良好的傾向。

【0153】於步驟(A-1)，藉由使活性末端聚合物(I)與上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)反應，發生上述式(II)所示的部分中之官能基 V 與前述活性末端聚合物(I)之置換反應，形成了為分支點的雜原子 Z 與側鏈的前述活性末端聚合物(I)結合的共軛二烯系接枝聚合物(G')(以下，將本反應稱為偶合反應)。於該偶合反應、及後述的不活性化步驟中未反應的官能基 V(選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個殘存的官能基)為直接殘存，或經水解，形成與氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之分支點結合的選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個官能基(c)。

【0154】氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之與上述分支點直接結合的側鏈(b)之平均條數 W，可藉由上述偶合反應中的活性末端聚合物(I)與官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量的比，而調整至所冀望之

範圍。例如，(活性末端聚合物(I)之進料量(莫耳數))/(官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量(莫耳數))=4/1 的情形，側鏈(b)之平均條數 W 成為 4 條。惟，W 之上限為官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子具有的官能基 V 之個數。

【0155】(活性末端聚合物(I)之進料量)/(官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量)之莫耳比，只要適當設定成使氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)每 1 分子之與上述分支點直接結合的側鏈(b)之平均條數 W 成為所冀望的值即可，例如，1~200 為較佳，2~100 為更佳，3~50 為進一步較佳。(活性末端聚合物(I)之進料量)/(官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量)之莫耳比小於 1 時，可導入的側鏈之條數變少，大於 200 時，後述的偶合率有降低的傾向。

【0156】上述偶合反應通常為 0~100℃之溫度範圍，進行 0.5~50 小時。官能基改質共軛二烯系聚合物(F)可稀釋而使用，就稀釋溶劑而言，只要對活性末端為不活性，且對反應無不良影響即可，未特別限制，可列舉例如，己烷、環己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、苯、二甲苯等之飽和脂肪族烴或芳香族烴。

又，於偶合反應之際，可添加鹼作為添加劑。就路易斯鹼而言，可列舉例如，二甲基醚、二乙基醚、四氫呋喃等之醚類；乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之二醇醚類；三乙基胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N-甲基咪啉等之胺類等。此等路易斯鹼，可使用單獨 1

種，亦可併用 2 種以上。

【0157】於上述偶合反應，可於合成上述活性末端聚合物(I)的反應容器中添加上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，相反地，可對上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)添加上述活性末端聚合物(I)。又，如上述，上述活性末端聚合物(I)、上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之任一者，因應必要可以溶劑進行稀釋而使用。又，上述活性末端聚合物(I)，可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上，上述官能基改質共軛二烯系聚合物(F)，可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0158】上述偶合反應中的偶合率係 50%以上為較佳，60%以上為更佳，70%以上為進一步較佳。上述偶合率小於 50%時，因所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之力學特性降低而不佳。偶合率係使用 GPC 測定所獲得的偶合未反應之上述活性末端聚合物(I)所衍生的成分之峰面積與全部的峰面積之總和，由下述式(10)而求得。

(偶合率(%))=[{(全部之峰面積的總和)-(活性末端聚合物(I)所衍生的成分之峰面積)} / (全部之峰面積的總和)]×100 (10)

【0159】偶合率可藉由提高官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之添加量、提高路易士鹼之添加量、提高反應溫度、延長反應時間而調高。偶合反應可進行至偶合率成為所冀望之範圍為止。之後，藉由添加甲醇、異丙醇等之聚合停止劑，可停止偶合反應。

【0160】與上述分支點直接結合的官能基(c)之個數，可依上述偶合反應中的上述活性末端聚合物(I)與官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量的莫耳比、將後述選自包含烷氧基及羥基的群組的至少1個殘存的官能基(未反應之官能基 V)之一部分不活性化的步驟中的試藥之使用量及反應時間、及因應必要所使用的極性化合物之種類及添加量，可調整至所冀望之範圍。

就將與上述分支點直接結合的官能基(c)之個數調整至所冀望之範圍的方法而言，可列舉例如，上述活性末端聚合物(I)與官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量以氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)所含的每分支點之官能基(c)的平均個數(X/Y)成為1以上的方式的莫耳比進行偶合反應，之後，使(X/Y)成為小於1的方式將上述殘存的官能基(未反應之官能基 V)之一部分不活性化的方法。

【0161】

[步驟(A-2)]

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之製造方法，為了將與上述分支點直接結合的官能基(c)之個數調整為所冀望之範圍，於步驟(A-1)之後，包含下列者為較佳一態樣：

(A-2)將前述共軛二烯系接枝聚合物(G')中、或經由後述的氫化步驟的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)中之選自包含烷氧基及羥基的群組的至少1個殘存的官能基(未反應而存在的官能基 V)之一部分不活性化的步驟(以

下，稱為不活性化步驟)。

認為藉由於回收步驟(C)添加的水或酸，所獲得的共軛二烯系接枝聚合物中所含的烷氧基反應而生成羥基，成為含有比較多的羥基時，此等多量之羥基彼此容易發生縮合反應，因而不活性化步驟(A-2)於回收步驟(C)之前進行為較佳。又，不活性化步驟(A-2)可於氫化步驟(B)之前後任一者中進行，但由官能基(c)之個數調整的容易性、及氫化步驟(B)中的反應性的觀點來看，氫化步驟(B)之前進行為較佳。

【0162】就用以將烷氧基及羥基不活性化所使用的試藥(以下，有時稱為不活性化試藥)而言，可列舉例如，甲基鋰、乙基鋰、正丙基鋰、異丙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰等之烷基鋰類；甲基鈉、乙基鈉、正丙基鈉、異丙基鈉、正丁基鈉、二級丁基鈉、三級丁基鈉等之烷基鈉類；甲基鉀、乙基鉀、正丙基鉀、異丙基鉀、正丁基鉀、二級丁基鉀、三級丁基鉀等之烷基鉀類；甲基鎂溴化物、乙基鎂溴化物、三級丁基鎂溴化物、三級丁基鎂氯化物、二級丁基鎂碘化物等之烷基鎂鹵化物類；二甲基銅鋰、二乙基銅鋰、甲基乙基銅鋰、甲基正丙基銅鋰、乙基正丁基銅鋰等之二烷基銅鋰類；鋰二異丙基醯胺、鋰二異乙基醯胺、鋰二(三級丁基)醯胺等之鋰醯胺類等之路易士鹼。此等之中，因期望加速不活性化反應進行而立體障礙小，正丁基鋰、二級丁基鋰、甲基鋰、甲基鎂溴化物、二甲基銅鋰為較佳。

【0163】步驟(A-2)中的不活性化試藥之使用量/步驟(A-1)所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G')中所含的官能基 V 所衍生的烷氧基及羥基之合計量的莫耳比為 0.5 以上為較佳，1.0 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。又，100 以下為較佳，50 以下為更佳，20 以下為進一步較佳。不活性化試藥之量為少的情形，無法將與上述分支點直接結合的官能基(c)之個數調整至所冀望之範圍，又，不活性化試藥之量為多的情形，經濟性有惡化的傾向。

【0164】上述步驟(A-2)之不活性化反應通常為 0~100℃之溫度範圍，進行 0.1~50 小時。不活性化試藥可稀釋而使用，就稀釋溶劑而言，只要對不活性化試藥為不活性，且對反應無不良影響即可，未特別限制，可列舉例如，己烷、環己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、苯、二甲苯等之飽和脂肪族烴或芳香族烴。又，上述不活性化反應之際可添加作為添加劑之路易士鹼，就路易士鹼而言，可列舉例如，二甲基醚、二乙基醚、四氫呋喃等之醚類；乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之二醇醚類；三乙基胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N-甲基咪啉等之胺類等。此等路易士鹼可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0165】上述不活性化反應，可進行至與上述分支點直接結合的官能基(c)之個數成為所冀望之範圍為止。之後，藉由添加甲醇、異丙醇等之聚合停止劑，可使不活性化試藥失活。

【 0166 】**[步驟(B)]**

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法包含：

(B)將上述共軛二烯系接枝聚合物(G')氫化而形成氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的步驟。

【 0167 】藉由交付於將由前述方法所獲得的共軛二烯系接枝聚合物進行氫化的步驟，可獲得本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物。氫化的方法未特別限制，例如可使用周知之方法。可繼續進行上述步驟(A-1)(或步驟(A-2))與氫化，亦可自共軛二烯系接枝聚合物單離後進行氫化。將共軛二烯系接枝聚合物單離的方法，與後述的回收步驟(C)相同。

【 0168 】就步驟(B)之氫化反應所使用的觸媒而言，能使用烯烴化合物等中所含的碳-碳雙鍵經氫化所獲得的觸媒。就此種觸媒而言，通常可列舉不均相觸媒、均相觸媒等。

【 0169 】上述不均相觸媒未特別被限定，但就其具體例而言，可列舉海綿鎳、海綿鈷、海綿銅等之海綿金屬觸媒；鎳二氧化矽、鎳氧化鋁、鎳沸石、鎳矽藻土、鈰二氧化矽、鈰氧化鋁、鈰沸石、鈰矽藻土、鈰碳、鈰碳酸鈣、鉑二氧化矽、鉑氧化鋁、鉑沸石、鉑矽藻土、鉑碳、鉑碳酸鈣、鈮二氧化矽、鈮氧化鋁、鈮沸石、鈮矽藻土、鈮碳、鈮碳酸鈣、銱二氧化矽、銱氧化鋁、銱沸石、銱矽藻土、銱碳、銱碳酸鈣、鈷二氧化矽、鈷氧

化鋁、鈷沸石、鈷矽藻土、鈷碳、鈷碳酸鈣等之負載金屬觸媒。

此等不均相觸媒以活性提升、選擇性提升、安定性為目的，可藉由鐵、鉬、鎂等進行改質。又，此等不均相觸媒可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。

【0170】上述均相觸媒未特別被限定，但就其具體例而言，可列舉包含過渡金屬化合物、烷基鋁或烷基鋰的齊格勒系觸媒；茂金屬系觸媒。

就齊格勒系觸媒所使用的過渡金屬化合物之具體例而言，可列舉乙酸鎳、辛酸鎳、乙醯丙酮鎳等之鎳鹽；乙酸鈷、辛酸鈷、乙醯丙酮鈷等之鈷鹽；二氯化二茂鈦(titanocene dichloride)、二氯化二茂鋯(zirconocene dihydride)。

就齊格勒系觸媒所使用的烷基鋁之具體例而言，可列舉三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三辛基鋁。

就齊格勒系觸媒所使用的烷基鋰之具體例而言，可列舉甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰。

此等均相觸媒可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。又，均相觸媒與不均相觸媒混合而使用亦無妨。

【0171】步驟(B)之氫化反應中，為了將聚合物氫化，相對於低分子化合物，反應活性一般較低。因此，作為反應條件，比較高溫、高壓條件為較佳情形為多的，以熱安定性高的不均相觸媒進行者為較佳。由氫化活性的面向來看，具有氫化活性且使用作為金屬之鎳或

鈹者為較佳。又，為了抑制氫化反應中之不欲副反應，使用作為載體之碳酸鈣、碳載體為較佳，使用碳載體為進一步較佳。

【0172】氫化反應通常於有機溶劑中進行。該有機溶劑未被特別限定，例如可使用於上述步驟(A-1)中例示的陰離子聚合中使用的溶劑。

【0173】上述氫化反應，例如，可於上述步驟(A-1)之際使用的溶劑中直接於共軛二烯系接枝聚合物(G')存在的狀態，特別是未對有機溶劑施予處理而進行，亦可藉由將該溶劑之一部分蒸餾等之方法而去除後，於殘存的溶劑中進行，或可另外以有機溶劑稀釋後，於該溶劑中進行。又，上述步驟(A-1)(或步驟(A-2))結束後，一旦取出共軛二烯系接枝聚合物(G')，可將此共軛二烯系接枝聚合物(G')投入至有機溶劑中，於該溶劑中進行氫化反應。

【0174】氫化反應於有機溶劑中進行的情形，有機溶劑之使用量，作為反應液中之共軛二烯系接枝聚合物(G')之濃度，成為1質量%以上、30質量%以下的量者為較佳。於小於1質量%進行時，有生產性顯著降低的情形，超過30質量%的情形，有黏度顯著變高，混合效率降低的情形。

【0175】氫化反應之反應壓力，因應使用的觸媒等而適當設定即可，作為全壓，通常為0.1MPa~20MPa，較佳為0.5MPa~15MPa，更佳為0.5MPa~5MPa。

【0176】氫化反應係於氫氣存在下實施，但亦可於

氫氣以外之對氫化反應不活性的氣體混合的氣體存在下實施。就對氫化反應不活性的氣體之具體例而言，可列舉氮、氦、氬、二氧化碳。又，依反應條件，反應中使用的溶劑可具有顯著比例之作為氣體成分的分壓的情形，但只要氫化反應進行，此種狀況通常無問題。

【0177】氫化反應之反應溫度，因應使用的觸媒而適當設定即可，通常 $20^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $70^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。一般而言，不均相觸媒與均勻相相比，有希望於較高溫度下進行反應的情形。

氫化反應之反應時間，因應使用的觸媒種類、觸媒量、反應溫度而適當設定即可，通常為 $0.1 \sim 100$ 小時，較佳為 $1 \sim 50$ 小時。反應時間過短的情形，有無法獲得冀望的氫化率的情形。又，反應時間過長的情形，不希望副反應的進行變顯著，有無法獲得所冀望的物性之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的情形。

【0178】氫化反應之反應形式未特別限制，因應反應使用的觸媒之種類等而適當設定即可。就此反應形式而言，可列舉例如，批次反應形式、半連續反應形式(半批次反應形式)、連續反應形式。就適合的連續反應形式而言，可列舉塞流(plug flow)形式(PFR)、連續流通攪拌形式(CSTR)等。

使用不均相觸媒的情形，可使用固定床反應槽而進行氫化反應。

於積極的混合條件下進行氫化反應的情形，作為此混合方法，可列舉利用攪拌的混合方法、以環路形式使

反應液循環的混合方法。

於混合條件下使用不均相觸媒的情形，成為利用懸浮床的反應、或成為氣-液-固之反應場。又，於混合條件下使用均相觸媒的情形，成為氣-液 2 相系反應場。

一旦於反應器中之氫化反應結束，取出反應液，將該取出的反應液之至少一部分，投入相同或相異的反應器中，可以進一步進行氫化反應的反應形式下進行氫化反應。藉由於此種反應形式下進行氫化反應，可能迴避隨著氫化反應而發熱的局部化的情形、有氫化率提升的情形。

氫化反應能以單獨 1 種的反應形式進行，亦可組合相同或相異的 2 種以上之反應形式而進行。

以較高氫化率為目標的情形，有使用固定床反應槽，包含以塞流形式使反應的步驟的氫化反應步驟為冀望的情形。

【0179】氫化反應之觸媒使用量，因應使用的觸媒之種類、共軛二烯系接枝聚合物(G')之濃度、反應形式等而適當設定即可，利用使用不均相觸媒的懸浮床進行氫化反應的情形，包含共軛二烯系接枝聚合物(G')的反應液每 100 質量份的觸媒使用量，通常為 0.01~20 質量份，較佳為 0.05~15 質量份，更佳為 0.1~10 質量份。觸媒使用量過少的情形，氫化反應有成為需要長時間的情形，又，觸媒使用量過多的情形，有混合不均相觸媒的動力需要更多的情形。又，於固定床進行氫化反應的情形，規定每包含共軛二烯系接枝聚合物(G')的反應液

之觸媒使用量為困難，因應使用的反應槽之種類等而適當設定即可。

作為均相觸媒之齊格勒系觸媒；使用茂金屬系觸媒的情形，就包含過渡金屬化合物之共軛二烯系接枝聚合物(G')的反應液中之濃度而言，通常為 0.001 毫莫耳/公升～100 毫莫耳/公升，較佳為 0.01 毫莫耳/公升～10 毫莫耳/公升。

【0180】氫化反應使用的觸媒，於氫化反應結束後，因應必要，自包含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的液中分離即可。分離的方法係只要可將觸媒分離即可，未特別限制。使用不均相觸媒的情形，例如，可利用連續式或批次式過濾、離心分離、利用靜置的沉降及藉由傾析，將前述觸媒分離。使用均相觸媒的情形，例如，可利用凝集沉澱、吸附、洗淨及水相萃取，將前述觸媒分離。

藉由此等之分離的方法，即使將使用後之觸媒分離，亦有源自觸媒的微量金屬成分殘留於包含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的液中的情形。此情形亦由於金屬成分殘留於該液中，因而可通過如上所述的凝結沉澱、吸附、洗淨和水相萃取等分離方法分離殘留的金屬成分。

藉由分離而被回收的觸媒，因應必要，去除該一部分，或者追加新觸媒等後，可再次使用於氫化反應。

【0181】

[步驟(C)]

本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之製造方法包含

(C)回收所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的步驟。

【0182】於步驟(C)，回收所獲得的本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)。氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)之回收方法未特別限制，但將包含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)的溶液於步驟(B)或步驟(A-2)中所獲得的情形，例如，將所獲得的溶液注入甲醇等之不良溶劑，使氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)析出，或藉由將聚合反應液與蒸氣一起注入熱水中而藉由將溶劑共沸而去除(蒸汽汽提)後，使乾燥，或將聚合反應液以水洗淨，分離後，可藉由乾燥而將氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)單離。

【0183】

[聚合物組成物]

本發明之聚合物組成物包含本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)。又上述聚合物組成物亦可另含有氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)以外之其它聚合物(β)。其它聚合物(β)可為熱塑性聚合物($\beta 1$)，亦可為硬化性聚合物($\beta 2$)。

【0184】就上述熱塑性聚合物($\beta 1$)而言，可列舉例如，聚甲基丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸酯聚合物或共聚物等之丙烯酸系樹脂；聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯基共聚物、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降莖烯等

之烯烴系樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、高衝擊聚苯乙烯、AS 樹脂、ABS 樹脂、AES 樹脂、AAS 樹脂、ACS 樹脂、MBS 樹脂等之苯乙烯系樹脂；苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物；苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-順丁烯二酸酐共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚乳酸等之聚酯樹脂；耐綸 6、耐綸 66、聚醯胺彈性體等之聚醯胺；聚碳酸酯；聚氯乙烯；聚偏二氯乙烯；聚乙烯基醇；乙烯-聚乙烯基醇共聚物；聚縮醛；聚偏二氟乙烯；聚胺基甲酸酯；改質聚苯醚；聚苯硫醚；矽氧橡膠改質樹脂；丙烯酸系橡膠；矽氧系橡膠；SEPS、SEBS、SIS 等之苯乙烯系熱塑性彈性體；IR、EPR、EPDM 等之烯烴系橡膠等。

【0185】就硬化性聚合物($\beta 2$)而言，可列舉例如，環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、環氧基(甲基)丙烯酸酯樹脂、酯(甲基)丙烯酸酯樹脂、酚樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、熱硬化性胺甲酸酯樹脂、矽樹脂、醯亞胺樹脂、呋喃樹脂、醇酸樹脂、烯丙基樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂。此等之中以取得性及硬化物之基本物性的觀點、又氣泡去除性、所獲得的硬化物的韌性更為優異的聚合物組成物等之觀點來看，環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂及環氧基(甲基)丙烯酸酯樹脂為較佳，其中以環氧樹脂及不飽和聚酯樹脂為更佳，環氧樹脂為進一步較佳。硬化性聚合物($\beta 2$)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0186】於上述聚合物組成物，含有氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)及其它聚合物(β)的情形，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)與其它聚合物(β)的質量比(G)/(β)，係 1/99～99/1 為較佳。

【0187】又，於本發明之聚合物組成物，於無損本發明之效果的程度，可添加各種之添加劑。例如，其它聚合物(β)為熱塑性聚合物($\beta 1$)的情形，就該添加劑而言，可使用例如，碳酸鈣、二氧化矽、碳黑、玻璃纖維、黏土等之補強劑或填充劑、加工油(process oil)、聚乙二醇、甘油、鄰苯二甲酸酯等之可塑劑作為添加劑。又，就其它之添加劑而言，可列舉例如，熱安定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、著色劑、顏料、潤滑劑、界面活性劑等。再者，作為該添加劑，可列舉發泡劑，由包含發泡劑與熱塑性聚合物($\beta 1$)的聚合物組成物製作發泡體為可能。

例如，其它聚合物(β)為硬化性聚合物($\beta 2$)的情形，就該添加劑而言，可列舉硬化劑、硬化促進劑、周知的橡膠、熱塑性彈性體、核-核粒子等之衝擊改質劑、填充劑(二氧化矽、滑石、碳酸鈣、氫氧化鋁等之無機粒子等)、難燃劑、消泡劑、顏料、染料、抗氧化劑、耐候劑、潤滑劑、離型劑等。

【0188】本發明之聚合物組成物，因應氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)與其它聚合物(β)等之各成分的組成比等，利用通常之高分子物質的混合方法可加以調製。

【0189】其它聚合物(β)為熱塑性聚合物($\beta 1$)的情

形，例如，可利用擠出機、混合輥、班伯里混合機 (Banbury mixer)、捏合機等之混合裝置而製作聚合物組成物。特別是於本發明中，使用此等混合裝置，進行熔融混練的方法為較佳一態樣。

【0190】其它聚合物(β)為硬化性聚合物($\beta 2$)的情形，例如藉由混合機等充分混合，接著藉由混合輥、擠出機等而熔融混練時，可藉由冷卻、粉卻的方法而製作聚合物組成物。

【0191】本發明之聚合物組成物可由歷來已知的各種之成形法，作成成形品。

【0192】其它聚合物(β)為熱塑性聚合物($\beta 1$)的情形，可將聚合物組成物，藉由例如擠出成形、射出成形、中空成形、壓縮成形、真空成形、輪壓成形 (calender molding)等進行成形，而製作成形品。藉由此等方法可獲得各種形狀之成形品、片材、薄膜等。又，藉由熔噴法 (melt blow method)、跨接法 (span bond method)等方法，亦可製作成為不織布、纖維狀物的成形品。

【0193】其它聚合物(β)為硬化性聚合物($\beta 2$)的情形，可將聚合物組成物，藉由例如，轉注成形法 (transfer molding method)，藉由熱而硬化的成形品。就含有包含硬化性聚合物($\beta 2$)的聚合物組成物的情形之其它成形方法而言，可列舉例如，射出成型法、壓縮成形法。

【0194】其它聚合物(β)為熱塑性聚合物($\beta 1$)的情

形，就由聚合物組成物所獲得的成形品之用途而言，可列舉例如，保險槓、儀表板等之汽車用內外用品、電視、立體聲、掃除機等之家電用之外殼材料、連接器等之電氣・電子構件、電線電纜用材料、肉類和鮮魚托盤、水果和蔬菜包裝、冷凍食品容器等之食品包裝材或食品容器、工業材料等之包裝材料，運動鞋材料等之運動用品、布或皮革製品、玩具、涼鞋等之日常雜貨、各種薄膜、片材、成形品的層壓材料、黏著劑/接著劑、用於尿布的彈性材料、軟管、管子、皮帶等之各種橡膠製品、醫療用品等。

【0195】其它聚合物(β)為硬化性聚合物(β2)的情形，就聚合物組成物、其硬化物或成形品之用途而言，可列舉例如，纖維補強複合材用接著劑(混凝土纖維補強複合材料用接著劑、汽車・火車・飛機等運輸運送裝置用纖維補強複合材料用接著劑、各種運動用品用纖維補強複合材料用接著劑等)、組裝用接著劑(汽車・火車車量・飛機等運輸運送裝置中的零件組裝用接著劑等)等之各種接著劑；自來水及排放水用防蝕・防水塗料、金屬用防蝕塗料等之各種塗料；用於建築和土木工程的清漆底漆、汽車・火車車輛・飛機等運輸運送裝置用之清漆底漆等之各種清漆底漆；金屬用襯料、混凝土用襯料、儲罐類用襯料等之各種襯料；混凝土用龜裂補修材等之各種補修材；印刷電路基板、絕緣板、半導體密封劑、包裝材等之各種電氣電子構件等。

[實施例]

【 0196 】 以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明並未被限定於此等之實施例。又，於以下之實施例及比較例，氫化共軛二烯系接枝聚合物之物性係藉由以下方法而評價。

【 0197 】

(1)重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)

藉由凝膠滲透層析術(GPC)，以標準聚苯乙烯換算，求得氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造之各階段中的聚合物之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、及分子量分布(Mw/Mn)。

裝置：Tosoh 股份有限公司製 GPC 裝置「HLC-8220」

分離管柱：Tosoh 股份有限公司製「TSKgel SuperMultiporeHZ-M(管柱徑=4.6mm、管柱長=15cm)」(串聯兩個使用)

溶離液：四氫呋喃

溶離液流量：0.35mL/分鐘

管柱溫度：40℃

檢測方法：示差折射率(RI)

注入量：10μl

濃度：1mg/1cc(氫化共軛二烯系接枝聚合物/THF)

【 0198 】

(2)乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量、氫化率

藉由 $^1\text{H-NMR}$ ，算出氫化共軛二烯系接枝聚合物、及其製造之各階段中的聚合物之乙烯基含量、及苯乙烯所衍生的結構單元含量、氫化率。由所獲得的光譜之來自經乙烯基化的共軛二烯所衍生的結構單元的雙鍵之峰、與來自非經乙烯基化的共軛二烯所衍生的結構單元的雙鍵之峰的面積比，算出乙烯基含量，由來自苯乙烯所衍生的結構單元的芳香環之峰，與來自共軛二烯所衍生的結構單元的雙鍵之峰的面積比，算出苯乙烯所衍生的結構單元含量。又，關於乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量，使用氫化前之共軛二烯系接枝聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 而求得。又，關於氫化率，由氫化前之共軛二烯系接枝聚合物與氫化後之氫化共軛二烯系接枝聚合物之共軛二烯所衍生的結構單元的雙鍵之峰比而算出。

裝置：日本電子股份有限公司製核磁共振裝置「JNM-ECX400」

溶劑：氘代氯仿

測定溫度：50℃

積算次數：1024 次

【0199】

(3) 聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數 Y

氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)、及官能基改質共軛二烯系聚合物(F)每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數 Y，使用藉由電感耦合電漿質譜分析裝置(ICP-MS)測定的聚合物之 Si 含量(質量%)與標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)，由下式而求得。

(聚合物每 1 分子之 Si 原子之個數)=[(Si 含量(質量 %))/100]×[(數量平均分子量 M_n)/(苯乙烯所衍生的結構單元之分子量)×(共軛二烯及而包含的共軛二烯以外之其它單體所衍生的結構單元之平均分子量)]/Si 之原子量

關於實施例 18，利用同樣的手法，求得聚合物每 1 分子之 B 原子(分支點)的平均個數 Y。

【 0200 】

(4)氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數(X/Y)

氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子(分支點)的官能基(c)(選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 者)的平均個數(X/Y)，係由測定氫化共軛二烯系接枝聚合物之 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的結果而求得。具體而言，藉由將有官能基(c)1 個結合的 Si、有官能基(c)2 個結合的 Si 等之積分值乘以官能基之個數者合計，與積分值之單純合計進行比較而算出。

關於實施例 18，藉由測定 $^{11}\text{B-NMR}$ ，利用同樣之手法，求得氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 B 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數(X/Y)。

【 0201 】

(5)氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之官能基(c)的平均個數 X

氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之官能基(c)的平均個數 X，使用氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數(X/Y)與上述氫

化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之 Si 原子之平均個數 Y，由下式而求得。

(氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之官能基(c)的平均個數 X)=(氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數 (X/Y))×(氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數 Y)

關於實施例 18，使用上述氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 B 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數與氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之 B 原子的平均個數，求得氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之官能基(c)的平均個數 X。

【 0202 】

(6)氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數 W

氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數 W，使用上述偶合步驟中的氫化共軛二烯系接枝聚合物之側鏈(b)之成為構成要素的活性末端聚合物(I)之每活性末端的進料量(莫耳數)與官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量(莫耳數)，由下式而求得。

(氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數 W)=(側鏈(b)之構成要素的活性末端聚合物(I)之每活性末端的進料量(莫耳數))/(官能基改質共軛二烯系聚合物(F)之進料量(莫耳數))

【 0203 】

(7)氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子(分支點)

的側鏈(b)之平均條數(W/Y)

氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數(W/Y)，使用上述氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數 W 與上述氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數 Y，由下式而求得。

(氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 Si 原子的側鏈(b)之平均條數(W/Y))=(氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數 W)/(氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數 Y)

關於實施例 18，使用上述氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數 W 與上述氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之 B 原子的平均個數 Y，而求得氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的每 B 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數(W/Y)。

【 0204 】

(8)偶合率

氫化共軛二烯系接枝聚合物之偶合率，使用以上述 GPC 測定所獲得的偶合未反應之聚合物成分之峰面積與全部之峰面積的總和，由下式而求得。

(偶合率(%))=[{ ((全部之峰面積的總和)-(活性末端聚合物(I)的成分之峰面積) } /(全部之峰面積的總和)]×100

【 0205 】

(9)氯的含量

藉由自動燃燒離子層析 (combustion ion chromatography)，算出氫化共軛二烯系接枝聚合物所含的氯含量。

< 燃燒裝置 >

- 裝置：Mitsubishi Chemical Analytech 股份有限公司製自動試料燃燒裝置「AQF-2100H」

- 燃燒溫度：1000℃

- 吸收液：離子交換水

< 離子層析 >

- 裝置：Thermo Fisher Scientific 公司製離子層析儀「ICS-2100」

- 分離管柱：Thermo Fisher Scientific 公司製「IonPac AS20」

- 溶離液：KOH 水溶液

- 管柱溫度：40℃

【0206】

(10)安定性

氫化共軛二烯系接枝聚合物的安定性，由將氫化共軛二烯系接枝聚合物的洗淨結束後之包含聚合物溶液進行乾燥的步驟(下述步驟(6))中的性狀變化，而進行評價。於70℃真空乾燥24小時的聚合物中添加100倍量之環己烷，於室溫振盪12h，藉由過濾將不溶分回收並乾燥。將飼入的聚合物的質量設為M1，將過濾、乾燥後的不溶分的質量設為M2，由下式算出不溶分的比率(凝膠分率)，以下列指標評價安定性。

$$(\text{凝膠分率}(\%)) = (M2/M1) \times 100$$

A：乾燥後之凝膠分率小於 50 質量%

B：乾燥後之凝膠分率為 50 質量%以上

【 0207 】

(11)縮合反應性

氫化共軛二烯系接枝聚合物之與極性材料的親和性，利用酸性條件中的烷氧基矽烷基之縮合反應性而進行評價。將氫化共軛二烯系接枝聚合物溶解於環己烷使固形分濃度成為 10 質量%，與 1 質量%乙酸水溶液以重量比 1：1 混合而於室溫振盪 12h 後，以目視確認是否有不溶分(凝膠)之生成，並以下列指標評價縮合反應性。有不溶分的情形者可謂縮合反應性高，與極性材料的親和性高。

A：有不溶分

B：無不溶分

【 0208 】

(12)透明性

氫化共軛二烯系接枝聚合物之透明性利用霧度(HAZE)加以評價。將氫化共軛二烯系接枝聚合物溶解於環己烷使聚合物的濃度成為 30 質量%，使用光路徑長 10mm 的液體用槽，使用日本電色工業股份有限公司製光譜霧度計(Spectral haze meter)「SH7000」而測定霧度(HAZE)，以下列指標評價透明性。

A：霧度(HAZE)小於 80%

B：霧度(HAZE)為 80%以上

【 0209 】**(13)耐熱性**

氫化共軛二烯系接枝聚合物之耐熱性係利用目視的加熱時之外觀變化而評價。將氫化共軛二烯系接枝聚合物塗布於載玻片上，於大氣下 120℃、或 100℃加熱 12h 後的外觀，以下列指標評價耐熱性。

A：外觀無變化

B：凝膠化、或黃變

【 0210 】**[實施例 1]****(步驟(1))**

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1370g 環己烷和 240g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 14g 而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物(F'-1)。

【 0211 】**(步驟(2))**

接著，於容量 1L 的高壓釜中，飼入步驟(1)所獲得的未改質共軛二烯系聚合物(F'-1)460g，一邊於 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加過氧異丁酸三級丁酯

0.6g 與 3-巰基丙基三乙氧基矽烷 290g，使於 80℃反應 8 小時，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-1)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-1) 之分析，可求得後述的共軛二烯系接枝聚合物 (G-1) 之主鏈 (a) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-1) 之重量平均分子量為 6,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數 Y 為 8 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-1) 中添加環己烷 1750g，而稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述的偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-1) 之稀釋溶液。

【 0212 】

(步驟 (3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 2270g 環己烷和 8.7g 二級丁基鋰 (10.5 質量 % 環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 570g，聚合 1 小時，獲得活性末端聚合物 (I-1)。將步驟 (3) 中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G-1) 之側鏈 (b) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物 (I-1) 之重量平均分子量為 60,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0213 】**(步驟(4))**

接著，於包含步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-1)的溶液中，添加四氫呋喃 0.7g 及步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-1)之稀釋溶液 20g，並於 50℃使偶合反應 2 小時。之後，添加二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)26g，使反應 6 小時而將殘存的烷氧基之一部分封止。之後添加甲醇 1.0g 而使聚合反應停止，獲得含有氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-1)的溶液。

【 0214 】**(步驟(5))**

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-1)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒(0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力 1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-1)的溶液。

【 0215 】**(步驟(6))**

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-1)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，回收氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-1)。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-1)之重量平均分子量為 486,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為

95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 8 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 0.8 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 0.1 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 8 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條。將於實施例 1 使用的各試藥之種類、量示於表 1，將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-1)之分子規格、物性示於表 3。

【0216】

[實施例 2～15]

除了將步驟(1)～(6)中使用的各試藥之種類、量如表 1 及 2 記載的方式作變更以外，藉由與實施例 1 相同的方法，獲得氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-2)～(G-15)。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-2)～(G-15)之分子規格、物性示於表 3 及 4。

【0217】

[實施例 16]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1370g 環己烷和 240g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 14g 而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水

分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物 (F'-16)。

【 0218 】

(步驟 (2))

接著，於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗及溫度計的 5L 分離式燒瓶中，飼入步驟 (1) 所獲得的未改質共軛二烯系聚合物 (F'-16) 530g、甲苯 1400g、鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯溶液 (作為鉑原子， 1.8×10^{-4} 莫耳)、及乙酸 1.1g。於其中，將三乙氧基矽烷 220g 於內溫 75~85℃歷經 2 小時滴下後，於 80℃攪拌 1 小時。攪拌結束後，減壓濃縮及過濾，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-16)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-16) 之分析，可求得後述的共軛二烯系接枝聚合物 (G-16) 之主鏈 (a) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-16) 之重量平均分子量為 6,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子之平均個數為 8 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-16) 中添加環己烷 1750g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-16) 之稀釋溶液。

【 0219 】

(步驟 (3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 2270g 環

己烷和 8.7g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 570g，聚合 1 小時，獲得活性末端聚合物(I-16)。將步驟(3)中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-16)之側鏈(b)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物(I-16)之重量平均分子量為 60,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【0220】

(步驟(4))

接著，於含有步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-16)的溶液中，添加四氫呋喃 0.7g 及步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-16)之稀釋溶液 20g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後，添加二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)26g，使反應 6 小時，而將殘存的烷氧基之一部分封止。之後添加甲醇 1.0g 而使聚合反應停止，獲得含有氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-16)的溶液。

【0221】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-16)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒(0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力 1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二

烯系接枝聚合物(G-16)的溶液。

【 0222 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-16)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，回收氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-16)。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-16)之重量平均分子量為 486,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 8 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 0.8 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 0.1 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 8 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-16)之分子規格示於表 4。

【 0223 】

[實施例 17]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1580g 環己烷和 56g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 11g、丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 3.1g，而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水

將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物 (F'-17)。

【 0224 】

(步驟 (2))

接著，於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗及溫度計的 5L 分離式燒瓶中，飼入步驟 (1) 所獲得的未改質共軛二烯系聚合物 (F'-17) 700g、甲苯 1400g、鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯溶液 (作為鉑原子， 2.1×10^{-5} 莫耳)、及乙酸 0.12g。於其中，將三乙氧基矽烷 34g 於內溫 75~85℃歷經 2 小時滴下後，於 80℃攪拌 1 小時。攪拌結束後，減壓濃縮及過濾，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-17)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-17) 之分析，可求得後述的共軛二烯系接枝聚合物 (G-17) 之主鏈 (a) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-17) 之重量平均分子量為 26,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子之平均個數為 4 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-17) 中添加環己烷 1710g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-17) 之稀釋溶液。

【 0225 】

(步驟(3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 700g 環己烷和 78g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 7.0g、及丁二烯 340g，聚合 1 小時而獲得活性末端聚合物(I-17)。將步驟(3)中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-17)之側鏈(b)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物(I-17)之重量平均分子量為 5,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0226 】

(步驟(4))

接著，於包含步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-17)的溶液中，添加步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-17)之稀釋溶液 1480g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後，添加二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)190g，使反應 6 小時，而將殘存的烷氧基之一部分封止。之後添加甲醇 21g 而使聚合反應停止，獲得含氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-17)的溶液。

【 0227 】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-17)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒(0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力

1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-17)的溶液。

【 0228 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-17)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，回收氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-17)。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-17)之重量平均分子量為 46,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 4 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 0.4 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 0.1 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 4 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-17)之分子規格、物性示於表 4。

【 0229 】

[實施例 18]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1580g 環己烷和 56g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 11g、丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 3.1g，而使聚合反應停止，獲得聚合

物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物 (F'-18)。

【 0230 】

(步驟 (2))

接著，於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗及溫度計的 5L 分離式燒瓶中，飼入步驟 (1) 所獲得的未改質共軛二烯系聚合物 (F'-18) 700g、環己烷 1400g，進行氫置換。於其中，添加硼酸三甲酯 22g 及三乙基胺硼烷 1.8g，並於 80℃進行 10 小時反應。反應結束後，減壓濃縮及過濾，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-18)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-18) 之分析，可求得後述的共軛二烯系接枝聚合物 (G-18) 之主鏈 (a) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-18) 之重量平均分子量為 26,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 B 原子的平均個數為 4 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-18) 中添加環己烷 1680g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-18) 之稀釋溶液。

【 0231 】

(步驟(3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 700g 環己烷和 78g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 7.0g、及丁二烯 340g，聚合 1 小時而獲得活性末端聚合物(I-18)。將步驟(3)中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-18)之側鏈(b)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物(I-18)之重量平均分子量為 5,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0232 】

(步驟(4))

接著，於包含步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-18)的溶液中，添加步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-18)之稀釋溶液 1480g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後，添加二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)190g，使反應 6 小時，而將殘存的烷氧基之一部分封止。之後添加甲醇 21g 而使聚合反應停止，獲得含氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-18)的溶液。

【 0233 】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-18)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒(0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力

1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-18)的溶液。

【 0234 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-18)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，回收氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-18)。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-18)之重量平均分子量為 46,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子 B 原子(分支點)的平均個數為 4 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 0.4 個，B 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 0.1 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 4 條，B 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-18)之分子規格、物性示於表 4。

【 0235 】

[比較例 1]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1370g 環己烷和 240g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 14g 而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲

得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物 (F'-19)。

【 0236 】

(步驟 (2))

接著，於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗及溫度計的 5L 分離式燒瓶中，飼入步驟 (1) 所獲得的未改質共軛二烯系聚合物 (F'-19) 600g、環己烷 1400g、鉑-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之 2 質量%二甲苯溶液 (Petrarch System 公司製「PC072」) 5.6mL、三甲基氯矽烷 120g，整夜攪拌此等。之後，於其中，滴加二甲基氯矽烷 150g 後，緩緩加熱至內溫成為 70℃，將內溫直接保持於 70℃並於回流下攪拌 24 小時。攪拌結束後，減壓濃縮及過濾，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-19)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-19) 之分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G-19) 之主鏈 (a) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-19) 之重量平均分子量為 6,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數為 8 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-19) 中添加環己烷 1750g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-19) 之

稀釋溶液。

【 0237 】

(步驟(3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 2270g 環己烷和 8.7g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 570g，聚合 1 小時，獲得活性末端聚合物(I-19)。將步驟(3)中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-19)之側鏈(b)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物(I-19)之重量平均分子量為 60,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0238 】

(步驟(4))

接著，於含有步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-19)的溶液中，添加四氫呋喃 0.7g 及步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-19)之稀釋溶液 20g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後，添加二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)26g，使反應 6 小時，而將殘存的烷氧基之一部分封止。之後添加甲醇 1.0g 而使聚合反應停止，獲得含有氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-19)的溶液。

【 0239 】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-19)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒 (0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力 1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-19)的溶液。

【 0240 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-19)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，回收氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-19)。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-19)之重量平均分子量為 486,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 8 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 0 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 0 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 8 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-19)之分子規格、物性示於表 4。

【 0241 】

[比較例 2]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1580g 環己烷和 56g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫

至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 11g、丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 3.1g，而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物 (F'-20)。

【 0242 】

(步驟 (2))

接著，於具備攪拌機、回流冷卻器、滴下漏斗及溫度計的 5L 分離式燒瓶中，飼入步驟 (1) 所獲得的未改質共軛二烯系聚合物 (F'-20) 700g、環己烷 1400g、鉑-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之 2 質量%二甲苯溶液 (Petrarch System 公司製「PC072」) 5.6mL、三甲基氯矽烷 120g，整夜攪拌此等。之後，於其中，滴加二甲基氯矽烷 20g 後，緩緩加熱至內溫成為 70℃，將內溫直接保持於 70℃並於回流下攪拌 24 小時。攪拌結束後，減壓濃縮及過濾，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-20)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-20) 之分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G-20) 之主鏈 (a) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-20) 之重量平均分子量為 26,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0

質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子之平均個數為 4 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-20) 中添加環己烷 1680g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-20) 之稀釋溶液。

【 0243 】

(步驟 (3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 700g 環己烷和 78g 二級丁基鋰 (10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，逐次添加四氫呋喃 7.0g、及丁二烯 340g，而將聚合溫度控制於 50℃，聚合 1 小時而獲得活性末端聚合物 (I-20)。將步驟 (3) 中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物 (G-20) 之側鏈 (b) 之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物 (I-20) 之重量平均分子量為 5,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0244 】

(步驟 (4))

接著，於包含步驟 (3) 所獲得的活性末端聚合物 (I-20) 的溶液中，添加步驟 (2) 所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物 (F-20) 之稀釋溶液 1480g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後，添加二級丁基鋰 (10.5 質量%環己烷溶液) 190g，使反應 6 小時，而將殘存的烷氧基之一部分封止。之後添加甲醇 21g 而使聚合反應停止，獲得含

氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-20)的溶液。

【 0245 】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-20)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒(0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力 1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-20)的溶液。

【 0246 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-20)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，回收氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-20)。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-20)之重量平均分子量為 46,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 4 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 0 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 0 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 4 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-20)之分子規格、物性示於表 4。

【 0247 】

[比較例 3]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1370g 環己烷和 240g 二級丁基鋰(10.5 質量 %環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 14g 而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物(F'-21)。

【 0248 】

(步驟(2))

接著，於容量 1L 的高壓釜中，飼入步驟(1)所獲得的未改質共軛二烯系聚合物(F'-21)460g，一邊於 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加過氧異丁酸三級丁酯 0.6g 與 3-巰基丙基三乙氧基矽烷 290g，使於 80℃反應 8 小時，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)之分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)之主鏈(a)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)之重量平均分子量為 6,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數為 8 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)中添加環己烷

1750g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)之稀釋溶液。

【 0249 】

(步驟(3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 2270g 環己烷和 8.7g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 570g，聚合 1 小時，獲得活性末端聚合物(I-21)。將步驟(3)中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)之側鏈(b)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物(I-21)之重量平均分子量為 60,000，乙烯基含量為 10 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0250 】

(步驟(4))

接著，於含有步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-21)的溶液中，添加四氫呋喃 0.7g 及步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)之稀釋溶液 20g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後添加甲醇 1.0g 而使聚合反應停止，獲得含有氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-21)的溶液。

【 0251 】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-21)的溶液中，添加 100mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒 (0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力 1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)的溶液。

【 0252 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時後，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)為不溶化，凝膠分率為 80 質量%以上。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)之重量平均分子量為 486,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 8 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 16 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 2 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 8 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條(重量平均分子量、 M_w/M_n 、乙烯基含量、苯乙烯單元含量、聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數、聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數、每 Si 原子(分支點)的平均個數，係測定步驟(4)或步驟(5)所獲得的聚合物溶液於常溫、常壓下進行乾燥而獲得的聚合物的值)。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-21)之分子規格、物性示於表

4。

【 0253 】

[比較例 4]

(步驟(1))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 1580g 環己烷和 56g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，一邊將聚合溫度控制於 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 11g、丁二烯 1250g，並聚合 1 小時。之後添加甲醇 3.1g，而使聚合反應停止，獲得聚合物溶液。於所獲得的聚合物溶液中添加水而攪拌，以水將聚合物溶液洗淨。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，獲得未改質共軛二烯系聚合物(F'-22)。

【 0254 】

(步驟(2))

接著，於容量 1L 的高壓釜中，飼入步驟(1)所獲得的未改質共軛二烯系聚合物(F'-22)700g，一邊於 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加過氧異丁酸三級丁酯 0.6g 與 3-巰基丙基三乙氧基矽烷 51g，使於 80℃反應 8 小時，獲得官能基改質共軛二烯系聚合物(F-22)。藉由所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-22)之分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)之主鏈(a)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯單位含量。所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-22)之重

量平均分子量為 26,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯單元含量為 0 質量%，聚合物每 1 分子之 Si 原子的平均個數為 4 個。於所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-21)中添加環己烷 1750g，稀釋為濃度 30 質量%，獲得於後述之偶合反應中使用的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-22)之稀釋溶液。

【 0255 】

(步驟(3))

將完全乾燥的 5L 高壓釜進行氮置換，飼入 700g 環己烷和 78g 二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50℃後，攪拌條件下，逐次添加四氫呋喃 7.0g、及丁二烯 340g，而控制聚合溫度成為 50℃，聚合 1 小時並獲得活性末端聚合物(I-22)。將步驟(3)中的聚合物溶液採樣而分析，可求得後述的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)之側鏈(b)之重量平均分子量、乙烯基含量、苯乙烯所衍生的結構單元含量。所獲得的活性末端聚合物(I-22)之重量平均分子量為 5,000，乙烯基含量為 50 莫耳%，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%。

【 0256 】

(步驟(4))

接著，於包含步驟(3)所獲得的活性末端聚合物(I-22)的溶液中，添加步驟(2)所獲得的官能基改質共軛二烯系聚合物(F-22)之稀釋溶液 1480g，於 50℃使進行偶合反應 2 小時。之後，添加甲醇 20g 而使聚合反應停止，獲得含氫化前之共軛二烯系接枝聚合物(G'-22)的溶

液。

【 0257 】

(步驟(5))

於含所獲得的共軛二烯系接枝聚合物(G'-22)的溶液中，添加 20mL 之由辛酸鎳及三甲基鋁所形成的齊格勒系氫化觸媒(0.095mmol/L 環己烷溶液)，於氫壓力 1MPa、80℃之條件使反應 5 小時，而獲得含氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)的溶液。

【 0258 】

(步驟(6))

藉由將含所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)的溶液水洗而去除上述觸媒，將洗淨結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時後，氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)為不溶化，凝膠分率為 80 質量%以上。所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)之重量平均分子量為 46,000， M_w/M_n 為 1.5，苯乙烯所衍生的結構單元含量為 0 質量%，偶合率為 95%，氫化率為 99 莫耳%，聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數為 4 個，聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數為 8 個，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數為 2 個，聚合物每一分子的側鏈(b)之平均條數為 4 條，每 Si 原子(分支點)的側鏈(b)之平均條數為 1 條(重量平均分子量、 M_w/M_n 、乙烯基含量、苯乙烯單元含量、聚合物每 1 分子之 Si 原子(分支點)的平均個數、聚合物每一分子的官能基(c)的平均個數、每 Si 原子(分支點)的平均個數，係

測定步驟(4)或步驟(5)所獲得的聚合物溶液於常溫、常壓下進行乾燥而獲得的聚合物的值)。將所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物(G-22)之分子規格、物性示於表4。

【0259】將於實施例1～15中的步驟(1)～(6)使用的各試藥之種類、量、反應時間示於以下之表1及2，將實施例1～18及比較例1～4所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物的物性示於表3及4。

【 0260】 [表 1]

				實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
步驟(1)	溶劑	環己烷	g	1370	1370	1580	1580	1580	1580	1580	1580
	陰離子起始劑	SBL	g	240	240	56	56	56	56	18	56
	極性化合物	THF	g	0	0	11	2.9	11	11	11	11
	單體			Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd
				g	1250	1250	1250	1250	1250	1220	1250
	停止劑	甲醇	g	14	14	3.3	3.3	3.3	3.3	1.1	3.3
步驟(2)	未改質共軛二烯系聚合物			(F'-1)	(F'-2)	(F'-3)	(F'-4)	(F'-5)	(F'-6)	(F'-7)	(F'-8)
				g	460	460	700	700	700	700	700
	自由基發生劑	t-BPOP	g	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	矽烷化合物			MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTES
				g	290	290	51	51	51	17	51
	官能基改質共軛二烯系聚合物			(F-1)	(F-2)	(F-3)	(F-4)	(F-5)	(F-6)	(F-7)	(F-8)
步驟(3)	稀釋溶劑	環己烷	g	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1670	1750
	溶劑	環己烷	g	2270	2330	700	700	700	700	340	1060
	陰離子起始劑	SBL	g	8.7	8.7	78	78	78	78	37	55
	極性化合物	THF	g	0	0	7.0	7.0	4.3	7.0	3.4	10
	單體			Ip	Bd/Ip =50/50 (質量)	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd
				g	570	500	340	340	340	340	480
步驟(4)	活性末端聚合物			(I-1)	(I-2)	(I-3)	(I-4)	(I-5)	(I-6)	(I-7)	(I-8)
	路易士鹼	THF	g	0.7	0.7	0	0	0	0	0	0
	官能基改質共軛二烯系聚合物之 稀釋溶液			(F-1)	(F-2)	(F-3)	(F-4)	(F-5)	(F-6)	(F-7)	(F-8)
				g	20	20	1480	1480	1480	1970	1060
	不活性化試藥	SBL	g	26	26	190	190	190	65	94	140
步驟(5)	停止劑	甲醇	g	1.0	1.0	21	21	21	7.0	10	15
	氫化觸媒			mL	100	100	100	100	100	100	100
步驟(6)	反應時間			h	5	5	5	5	5	5	5
	氫化共軛二烯系接枝聚合物			(G-1)	(G-2)	(G-3)	(G-4)	(G-5)	(G-6)	(G-7)	(G-8)

【 0261】 [表 2]

				實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
步驟(1)	溶劑	環己烷	g	1580	1580	1580	1580	1580	1580	1580
	陰離子起始劑	SBL	g	56	56	56	56	56	56	56
	極性化合物	THF	g	11	11	11	11	11	11	11
	單體			Bd	Bd	Bd	Bd/Ip =50/50 (質量)	Bd	Bd	Bd
			g	1250	1250	1250	1410	1250	1250	1250
	停止劑	甲醇	g	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	未改質共軛二烯系聚合物				(F'-9)	(F'-10)	(F'-11)	(F'-12)	(F'-13)	(F'-14)
步驟(2)	未改質共軛二烯系聚合物			(F'-9)	(F'-10)	(F'-11)	(F'-12)	(F'-13)	(F'-14)	(F'-15)
			g	700	700	700	700	700	700	700
	自由基發生劑	t-BPOP	g	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	矽烷化合物			MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTES	MPTMS
			g	51	100	51	51	51	51	42
	官能基改質共軛二烯系聚合物				(F-9)	(F-10)	(F-11)	(F-12)	(F-13)	(F-14)
步驟(3)	稀釋溶劑	環己烷	g	1750	1870	1750	1750	1750	1750	1750
	溶劑	環己烷	g	1350	990	700	700	700	700	700
	陰離子起始劑	SBL	g	34	110	78	78	78	78	78
	極性化合物	THF	g	12	9.8	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	單體			Bd	Bd	Bd	Bd	Bd/Ip =50/50 (質量)	Bd/St =50/50 (質量)	Bd
			g	600	470	340	340	380	450	340
	活性末端聚合物				(I-9)	(I-10)	(I-11)	(I-12)	(I-13)	(I-14)
步驟(4)	路易士鹼	THF	g	0	0	0	0	0	0	0
	官能基改質共軛二烯系聚合物之 稀釋溶液			(F-9)	(F-10)	(F-11)	(F-12)	(F-13)	(F-14)	(F-15)
			g	660	1040	1480	1480	1480	1480	1480
	不活性化試藥	SBL	g	86	140	190	190	190	190	190
步驟(5)	停止劑	甲醇	g	9.2	15	21	21	21	21	21
	氫化觸媒		mL	100	100	100	100	100	100	100
步驟(6)	反應時間		h	5	5	2	5	5	5	5
	氫化共軛二烯系接枝聚合物				(G-9)	(G-10)	(G-11)	(G-12)	(G-13)	(G-14)

【 0262 】

表 1 及 2 中，縮寫各自表示下述

SBL：二級丁基鋰

THF：四氫呋喃

t-BPOP：過氧異丁酸三級丁酯

Bd：丁二烯

Ip：異戊二烯

St：苯乙烯

MPTES：(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷

MPTMS：(3-巰基丙基)三甲氧基矽烷

【 0263 】 [表 3]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)			G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9	G-10	G-11
偶合條件	官能基改質共軛二烯系聚合物(F)		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11
	官能基(c)		乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基
	活性末端聚合物(I)/官能基改質共軛二烯系聚合物(F)		莫耳比	8	8	4	4	4	4	4	4	8	4
結構	主鏈(a)	組成		Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd
		重量平均分子量(Mw)		6,000	6,000	26,000	26,000	26,000	26,000	78,000	26,000	26,000	26,000
		乙烯基含量	莫耳%	10	10	50	30	50	50	50	50	50	50
	側鏈(b)	組成		Ip	Bd/Ip	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd
		重量平均分子量(Mw)		60,000	60,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	10,000	20,000	5,000
		乙烯基含量	莫耳%	10	10	50	50	30	50	50	50	50	50
	氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)	重量平均分子量(Mw)		486,000	486,000	46,000	46,000	46,000	46,000	98,000	66,000	106,000	66,000
		Mw/Mn		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		苯乙烯所衍生的結構單元之含量	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		偶合率	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
		氫化率	莫耳%	99	99	99	99	99	99	99	99	99	60
		為分支點的雜原子		Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
		聚合物每 1 分子之分支點的平均個數(Y)		8	8	4	4	4	4	4	4	8	4
		聚合物每 1 分子之官能基(c)的平均個數(X)		0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	2	0.4	0.4	0.4	0.8
		每分支點的官能基(c)的平均個數(X/Y)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
		聚合物每 1 分子之側鏈(b)之平均條數(W)		8	8	4	4	4	4	4	4	8	4
		每分支點的側鏈(b)之平均條數(W/Y)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		氯的含量	ppm	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
物性	安定性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	縮合反應性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	透明性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐熱性	100℃・12h		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		120℃・12h		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【 0264】 [表 4]

				實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4		
氫化共軛二烯系接枝聚合物(G)				G-12	G-13	G-14	G-15	G-16	G-17	G-18	G-19	G-20	G-21	G-22		
偶合 條件	官能基改質共軛二烯系聚合物(F)			F-12	F-13	F-14	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20	F-21	F-22		
	官能基(c)			乙氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	甲氧基矽基	乙氧基矽基	乙氧基矽基	硼酸酯基	矽氯基	矽氯基	乙氧基矽基	乙氧基矽基		
	活性末端聚合物(I)/官能基改質 共軛二烯系聚合物(F)		莫耳比	4	4	4	4	8	4	4	8	4	8	4		
結構	主鏈(a)	組成		Bd/Ip	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd		
		重量平均分子量(Mw)		26,000	26,000	26,000	26,000	6,000	26,000	26,000	6,000	26,000	6,000	26,000		
		乙烯基含量	莫耳%	50	50	50	50	10	50	50	10	50	10	50		
	側鏈(b)	組成		Bd	Bd/Ip	Bd/St	Bd	Ip	Bd	Bd	Ip	Bd	Ip	Bd		
		重量平均分子量(Mw)		5,000	5,000	5,000	5,000	60,000	5,000	5,000	60,000	5,000	60,000	5,000		
		乙烯基含量	莫耳%	50	50	50	50	10	50	50	10	50	10	50		
	氫化共軛二烯系 接枝聚合物(G)	重量平均分子量(Mw)		46,000	46,000	46,000	46,000	486,000	46,000	46,000	486,000	46,000	486,000	46,000		
		Mw/Mn		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
		苯乙烯所衍生的 結構單元之含量	質量%	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0		
		偶合率	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95		
		氫化率	莫耳%	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99		
		為分支點的雜原子		Si	Si	Si	Si	Si	Si	B	Si	Si	Si	Si		
		聚合物每 1 分子之 分支點的平均個數(Y)		4	4	4	4	8	4	4	8	4	8	4		
		聚合物每 1 分子之 官能基(c)的平均個數(X)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0	0	16	8		
		每分支點的 官能基(c)的平均個數(X/Y)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	2	2		
		聚合物每 1 分子之 側鏈(b)之平均條數(W)		4	4	4	4	8	4	4	8	4	8	4		
		每分支點的 側鏈(b)之平均條數(W/Y)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
		氯的含量	ppm	-	-	-	-	-	-	-	500	9000	-	-		
		物性	安定性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
			縮合反應性			A	A	A	A	A	A	A	B	B	無法評價	無法評價
透明性				A	A	A	A	A	A	A	A	B	無法評價	無法評價		
耐熱性	100℃・12h			A	A	A	A	A	A	A	A	B	無法評價	無法評價		
	120℃・12h			A	A	A	A	A	A	A	A	B	無法評價	無法評價		

【0265】由表 3 及 4 可知，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數(X/Y)為 $0 < (X/Y) < 1$ 之範圍的實施例 1~18 之氫化共軛二烯系接枝聚合物，因縮合反應性高，與極性材料的親和性優異。再者，得知於將包含氫化共軛二烯系接枝聚合物的洗淨結束後之聚合物溶液進行乾燥的步驟中，因不溶分的比率小，具有高安定性。

另一方面，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數(X/Y)為 0 的比較例 1 及比較例 2 之氫化共軛二烯系接枝聚合物，因縮合反應性低，與極性材料的親和性差。又，每 Si 原子(分支點)的官能基(c)的平均個數(X/Y)大於 1($1 < (X/Y)$)範圍的比較例 3 及比較例 4 之氫化共軛二烯系接枝聚合物，於將聚合物溶液乾燥的步驟中不溶分的比率高且取出有困難。

[產業上利用之可能性]

【0266】本發明之氫化共軛二烯系接枝聚合物，因與極性材料的親和性優異的同時，具有高安定性，可有效使用於汽車用內外配件、電氣・電子構件、包裝材料、運動用品、日用雜貨、層壓材料、伸縮材料、各種橡膠製品、醫療用品、各種接著劑、各種塗裝底漆等廣泛領域。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種氫化共軛二烯系接枝聚合物，

其係如下氫化共軛二烯系接枝聚合物：

由包含共軛二烯所衍生的結構單元的聚合物所構成的主鏈(a)，通過為分支點的價數為 3 以上之 1 個雜原子，與側鏈(b)結合，該側鏈(b)係由包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物所構成；該接枝聚合物所含的共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵之至少一部分經氫化；其中，

該主鏈(a)直接或通過連結鏈與分支點結合，

該側鏈(b)直接與分支點結合，

該雜原子為選自包含 Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及 Al 的群組的至少 1 者，

該分支點之至少 1 者與選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個官能基(c)直接結合，

氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之與該分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X 與氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之分支點的平均個數 Y 滿足下述式(2)之關係：

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)。$$

【請求項 2】如請求項 1 之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中鹵素含量為 1000ppm 以下。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之與該

分支點直接結合的官能基(c)的平均個數 X 滿足下述式(3)之關係：

$$0 < X \leq 10 \quad (3)。$$

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中該雜原子為 Si。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其中氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之與該分支點直接結合的側鏈(b)之平均條數 W 與氫化共軛二烯系接枝聚合物每 1 分子之分支點的平均個數 Y 滿足下述式(4)之關係：

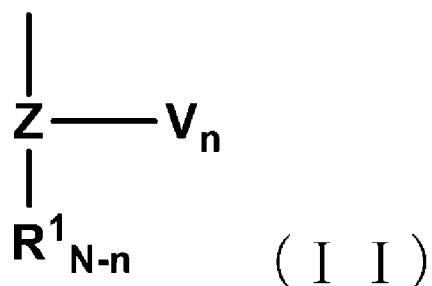
$$0.5 \leq (W/Y) \quad (4)。$$

【請求項 6】一種如請求項 1 至 5 中任一項之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其包含：

(A-1)使下述式(I)所表示的活性末端聚合物、與具有包含下述式(II)所示的官能基的部分作為分支鏈的官能基改質共軛二烯系聚合物反應，而製作共軛二烯系接枝聚合物的步驟，



(式(I)中， P 表示包含選自包含共軛二烯及芳香族乙烯化合物的群組的至少 1 個單體所衍生的結構單元的聚合物鏈， X 表示陰離子聚合之活性末端)，



(式(II)中，V 表示烷氧基或羥基，Z 為 Si、Sn、Ge、Pb、P、B、或 Al，R¹ 表示碳數 6~12 之芳基、碳數 1~12 之烷基、或氫原子，N 表示該 Z 之價數，n 為滿足下述式(5)的整數，

$$1 \leq n \leq N-1 \quad (5)$$

n 為 2 以上的情形，V 可為相同亦可為相異，N-n 為 2 以上的情形，R¹ 可為相同亦可為相異，對於主鏈，分支鏈含有複數個的情形，Z 可為相同亦可為相異)；及

(B)將上述共軛二烯系接枝聚合物所含的至少一部分之共軛二烯所衍生的結構單元中所含的碳-碳雙鍵進行氫化而形成氫化共軛二烯系接枝聚合物的步驟；及

(C)回收所獲得的氫化共軛二烯系接枝聚合物的步驟。

【請求項 7】如請求項 6 之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其於步驟(A-1)之後且於步驟(C)之前，進一步包含：

(A-2)將該共軛二烯系接枝聚合物或氫化共軛二烯系接枝聚合物中之選自包含烷氧基及羥基的群組的至少 1 個殘存的官能基之一部分進行不活性化的步驟。

【請求項 8】如請求項 6 或 7 之氫化共軛二烯系接枝聚

合物之製造方法，其中該式(II)中之 Z 為 Si。

【請求項 9】如請求項 6 至 8 中任一項之氫化共軛二烯系接枝聚合物之製造方法，其中該式(II)中之官能基 V 為烷氧基。

【請求項 10】如請求項 1 至 5 中任一項之氫化共軛二烯系接枝聚合物，其係利用如請求項 6 至 9 中任一項之製造方法而獲得。

【請求項 11】一種聚合物組成物，其含有如請求項 1 至 5 及 10 中任一項之氫化共軛二烯系接枝聚合物。

【請求項 12】一種成形品，其係將如請求項 11 之聚合物組成物成形而成。