201704268

(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 201704268 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105122961 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl.： *C08C19/02 (2006.01)* *C08F236/10 (2006.01)*
*C08L9/06 (2006.01)* *C08J3/24 (2006.01)*
*B60C1/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/07/22 日本 2015-145138

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

(72)發明人：足立拓海 ADACHI, TAKUMI (JP)；田中了司 TANAKA, RYOJI (JP)；松本貴臣 MATSUMOTO, TAKAOMI (JP)；豊川郁宏 TOYOKAWA, IKUHIRO (JP)；野坂直矢 NOSAKA, NAOYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎

(57)摘要

本發明為一種氫化共軛二烯類聚合物，其為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的共軛二烯類聚合物的氫化物，其中，共軛二烯化合物包含丁二烯，所述氫化共軛二烯類聚合物是將源自該丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下。

201704268
專利案號：105122961
申請日：105/07/21
IPC分類：

# 【發明摘要】

【中文發明名稱】氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎

C08C 19/02 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

【中文】

本發明為一種氫化共軛二烯類聚合物，其為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的共軛二烯類聚合物的氫化物，其中，共軛二烯化合物包含丁二烯，所述氫化共軛二烯類聚合物是將源自該丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下。

【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】氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎。

【先前技術】

【0002】 共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物由於耐熱性、耐磨耗性、機械強度、成形加工性等各種特性良好，故可用於充氣輪胎（pneumatic tire）或防振橡膠、軟管等各種工業製品。

【0003】 例如作為用於充氣輪胎的胎面（tread）、胎側（side wall）的橡膠組成物，為了提高輪胎的耐久性或耐磨耗性，已知有使其一併含有共軛二烯類聚合物、與碳黑或二氧化矽等增強劑（例如參照專利文獻 1）。另外，提出有將利用官能基對末端進行改質而成者作為於該橡膠組成物中所調配的共軛二烯類聚合物。與未改質的共軛二烯類橡膠相比，經末端改質的共軛二烯類橡膠由於與碳黑或二氧化矽等增強劑的相容性佳，故可抑制發熱而提高低燃料效率性能。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2004-18795 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題] 製品壽命的長期化有助於環境負荷的降低，因此，作為充氣輪胎等各種橡膠製品的材料，要求耐磨耗性的進一步提高。另外，作為橡膠材料，期望實現耐磨耗性的改善，且成形加工性優異。

【0006】 本揭示是鑒於所述課題而完成者，其目的之一在於提供於充氣輪胎等的用途中，加工性及耐磨耗性優異的橡膠材料。

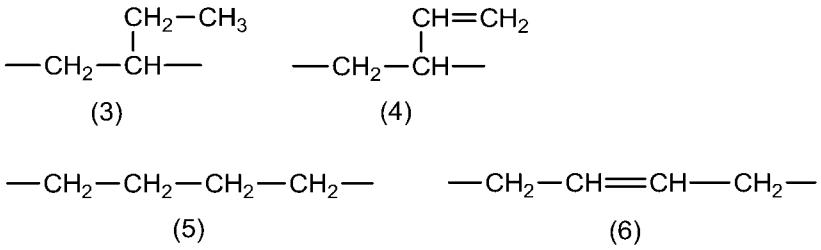
[解決課題之手段]

【0007】 為了解決所述課題，根據本揭示，可提供以下的氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎。

【0008】 [1] 一種氫化共軛二烯類聚合物，其具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，且當將下述式（3）所表示的結構單元、下述式（4）所表示的結構單元、下述式（5）所表示的結構單元、及下述式（6）所表示的結構單元的構成比分別設為 p、q、r、s 時，滿足下述數式（A）及數式（B）。

$$(p+q)/(p+q+r+s) \geqq 0.55 \quad \cdots (A)$$

$$0.91 \leqq (p+r)/(p+q+r+s) \leqq 0.99 \quad \cdots (B)$$



[2] 一種氫化共軛二烯類聚合物，其為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的共軛二烯類聚合物的氫化物，其中，所述共軛二烯化合物包含丁二烯，所述氫化共軛二烯類聚合物是將源自該丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自所述丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下。

[3] 一種氫化共軛二烯類聚合物的製造方法，其包括以源自丁二烯的結構單元的氫化率成為 91%以上、99%以下的方式對共軛二烯類聚合物進行氫化的步驟，所述共軛二烯類聚合物具有源自共軛二烯化合物的結構單元與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，其中，所述共軛二烯化合物包含所述丁二烯，且源自該丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上。

[4] 一種聚合物組成物，其包含：如所述[1]或所述[2]的氫化共軛二烯類聚合物或者藉由如所述[2]的製造方法而獲得的氫化共軛二烯類聚合物、與交聯劑。

[4] 一種交聯聚合物，其是使如所述[3]的聚合物組成物交聯而成。

[5] 一種輪胎，其將如所述[4]的交聯聚合物至少用作胎面或

胎側的材料。

[發明的效果]

【0009】 根據本揭示，藉由使用具有源自丁二烯的結構單元及源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的特定的氫化共軛二烯類聚合物，可獲得加工性及耐磨耗性優異的硫化橡膠。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對與本揭示的態樣相關聯的事項進行詳細說明。再者，於本說明書中，使用「～」而記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0011】 本揭示的氫化共軛二烯類聚合物為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的特定的共軛二烯類聚合物的氫化物。該氫化共軛二烯類聚合物可藉由如下方式來製造，即，首先將包含共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的單量體加以聚合而獲得共軛二烯類聚合物，繼而，對所獲得的共軛二烯類聚合物進行氫化反應。

【0012】 ＜共軛二烯類聚合物＞

於聚合時所使用的共軛二烯化合物至少包含 1,3-丁二烯。於聚合時，作為共軛二烯化合物，可單獨使用 1,3-丁二烯，亦可併用 1,3-丁二烯以外的共軛二烯化合物（以下亦稱為「其他共軛二烯化合物」）。作為其他共軛二烯化合物，例如可列舉：異戊二烯

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

【0013】 就使採用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的交聯橡膠的低遲滯損耗特性與抓著特性的平衡良好，並且使加工性良好的觀點而言，相對於聚合中所使用的單量體的合計量，聚合時的 1,3-丁二烯的使用比例較佳為 40 質量%～90 質量%，較佳為 50 質量%～85 質量%，進而更佳為 55 質量%～75 質量%。

【0014】 作為芳香族乙烯基化合物，例如可列舉：苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、5-第三丁基-2-甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、第三丁氧基苯乙烯、乙烯基苄基二甲基胺、(4-乙烯基苄基)二甲基胺基乙基醚、N,N-二甲基胺基乙基苯乙烯、N,N-二甲基胺基甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2-第三丁基苯乙烯、3-第三丁基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、二苯基乙烯、含三級胺基的二苯基乙烯（例如 1-(4-N,N-二甲基胺基苯基)-1-苯基乙烯等）等。作為芳香族乙烯基化合物，該些之中，較佳為苯乙烯及 α-甲基苯乙烯。再者，作為芳香族乙烯基化合物，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0015】 共軛二烯類聚合物為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，其中，就陰離子聚合中的活性高的方面而言，較佳為使用 1,3-丁二烯與苯乙烯的共聚物。

【0016】 於共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物中，就使所獲得的交聯橡膠的低遲滯損耗特性與抓著特性的平衡良好的觀點而言，相對於源自聚合物中的單量體的所有結構單元，源自該共聚物（進而本揭示的氫化共軛二烯類聚合物）所具有的芳香族乙烯基化合物的結構單元的含有比例較佳為 10 質量%～55 質量%，較佳為 15 質量%～45 質量%，進而更佳為 25 質量%～40 質量%。因此，於聚合時，較佳為以於所獲得的共軛二烯類聚合物中，源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的含有比例成為所述範圍的方式選定芳香族乙烯基化合物的使用比例。再者，聚合物中的源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的含有比例是藉由 $^{1}$H-NMR 而測定的值。

【0017】 於聚合時，亦可使用除共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物以外的其他單量體。作為其他單量體，例如可列舉：丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯等。相對於聚合中所使用的單量體的合計量，其他單量體的使用比例較佳為設為小於 25 質量%，更佳為設為 15 質量%以下，進而更佳為設為 10 質量%以下。

【0018】 作為所使用的聚合法，可使用溶液聚合法、氣相聚合法、整體聚合法的任一種，但特佳為溶液聚合法。另外，作為聚

合形式，可使用分批式及連續式的任一種。於使用溶液聚合法的情況下，作為具體的聚合方法的一例，可列舉於有機溶媒中，在聚合起始劑及視需要而使用的無規化劑（randomizer）的存在下，對包含共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物的單量體進行聚合的方法。

【0019】 作為聚合起始劑，可使用鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物。作為該些的具體例，例如可列舉：甲基鋰、乙基鋰、正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰等烷基鋰，1,4-亞丁基二鋰（1,4-dilithiobutane）、苯基鋰、二苯乙烯鋰、萘基鋰、1,3-雙(1-鋰代-1,3-二甲基戊基)苯、1,3-伸苯基雙(3-甲基-1-苯基亞戊基)二鋰、萘基鈉、萘基鉀、二-正丁基鎂、二-正己基鎂、乙氧基鉀、硬脂酸鈣等。該些之中，較佳為鋰化合物。

【0020】 另外，亦可在將鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物加以混合而獲得的化合物（以下亦稱為「改質起始劑」）的存在下進行聚合反應。藉由在改質起始劑的存在下進行聚合，可於共軛二烯類聚合物的聚合起始末端導入與二氧化矽具有相互作用的官能基。再者，於本說明書中，所謂「相互作用」，是指於分子間形成共價鍵、或者形成弱於共價鍵的分子間力（例如離子-偶極子相互作用、偶極子-偶極子相互作用、氫鍵、凡得瓦力（Van der Waals force）等於分子間發揮作用的電磁學力）。「與二氧化矽進行相互作用的官能基」較佳為具有選自由氮原子、硫原子、磷原子及氧原子所組成的群

組中的至少一種原子的基。

【0021】 其中，作為改質起始劑，較佳為烷基鋰等鋰化合物、與二級胺化合物等含氮的化合物的反應產物。作為該含氮的化合物的具體例，例如可列舉：二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、十二亞甲基亞胺、N,N'-二甲基-N'-三甲基矽烷基-1,6-二胺基己烷、哌啶、吡咯啶、六亞甲基亞胺、七亞甲基亞胺、二環己基胺、N-甲基苄基胺、二-(2-乙基己基)胺、二烯丙基胺、嗎啉、N-(三甲基矽烷基)哌嗪、N-(第三丁基二甲基矽烷基)哌嗪、1,3-二-三甲基矽烷基-1,3,5-三氮雜環己烷等。再者，於在改質起始劑的存在下進行聚合的情況下，亦可藉由預先混合鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物來製備改質起始劑，並將所製備的改質起始劑添加於聚合系統中而進行聚合。或者，亦可藉由於聚合系統中添加鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物，並於聚合系統中將兩者混合來製備改質起始劑而進行聚合。

【0022】 無規化劑可以調整表示聚合物中的乙烯基鍵（1,2-鍵及3,4-鍵）的含有率的乙烯基鍵含量等為目的而使用。作為無規化劑的例子，可列舉：二甲氧基苯、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、2,2-二(四氫呋喃基)丙烷、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙基胺、吡啶、N-甲基嗎啉、四甲基乙二胺等。該些可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0023】 作為聚合中所使用的有機溶媒，只要於反應中為惰性的有機溶劑即可，例如可使用脂肪族烴、脂環式烴、芳香族烴等。其中，較佳為碳數 3～8 的烴，作為其具體例，例如可列舉：丙烷、正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、環己烷、丙烯、1-丁烯、異丁烯、反式-2-丁烯、順式-2-丁烯、1-戊炔、2-戊炔、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、庚烷、環戊烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、1-戊烯、2-戊烯、環己烯等。再者，作為有機溶媒，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0024】 於使用溶液聚合的情況下，就維持生產性與聚合控制的容易性的平衡的觀點而言，反應溶媒中的單體濃度較佳為 5 質量%～50 質量%，更佳為 10 質量%～30 質量%。聚合反應的溫度較佳為-20℃～150℃，更佳為 0℃～120℃，特佳為 20℃～100℃。另外，聚合反應較佳為於實質上將單量體保持為液相而言充分的壓力下進行。此種壓力可藉由如下方法而獲得，即，利用對於聚合反應而言為惰性的氣體來對反應器內進行加壓等。

【0025】 藉由此種聚合反應，可獲得具有活性末端的共軛二烯類聚合物。所獲得的共軛二烯類聚合物的藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）而得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）較佳為 $1.0\times10^4$～$2.0\times10^6$。若 Mw 小於 $1.0\times10^4$，則於所獲得的氫化共軛二烯類聚合物的交聯體中，存在低燃料效率性能及耐磨耗性容易下降的傾向，若 Mw 大於 $2.0\times10^6$，則存在聚合物組成物的加工性容易下降的傾向。更佳為 $3\times10^4$～$1.5\times10^6$，

進而更佳為 $5\times10^4$～$1.0\times10^6$。

【0026】 關於供於氫化反應的共軛二烯類聚合物，源自丁二烯的結構單元中的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上。藉由將乙烯基鍵含量設為 55 莫耳%以上，而於使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物來獲得的硫化橡膠中，存在柔軟性得到維持、加工性變得良好，且於低打滑區域的耐磨耗性優異的傾向。該乙烯基鍵含量較佳為 56 莫耳%以上，更佳為 57 莫耳%以上。另外，就耐久性的觀點而言，該乙烯基鍵含量的上限值較佳為 75 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而更佳為 65 莫耳%以下。再者，於本說明書中，「乙烯基鍵含量」是表示於氫化前的共軛二烯類聚合物中，相對於源自丁二烯的所有結構單元的具有 1,2-鍵的結構單元的含有比例的值，且是藉由 $^1$H-NMR 而測定的值。

【0027】 藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且具有共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的分佈不規則的無規共聚合部分。所述共聚物進而亦可於其單末端或兩末端具有包含源自共軛二烯化合物的結構單元的嵌段。

【0028】 構成該嵌段的共軛二烯化合物並無特別限定，例如可具有包含源自與 1,3-丁二烯不同的共軛二烯化合物的結構單元的嵌段。具體而言，可列舉包含源自異戊二烯的結構單元的嵌段（以下亦稱為「聚異戊二烯嵌段」）等。於藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物於單末端或兩末端具有聚異戊二烯嵌段的情況下，

可效率良好地對高氫化率的聚合物進行硫化。聚異戊二烯嵌段中的 1,4-鍵/3,4-鍵的比率較佳為 60/40～98/2 的範圍。藉由 1,4-鍵/3,4-鍵的比率處於所述範圍，可兼顧硫化橡膠的柔軟性與交聯效率。

【0029】 於共軛二烯類聚合物中，就充分獲得使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的交聯聚合物的機械強度及耐磨耗性的改善效果，且效率良好地進行硫化的觀點而言，相對於聚合中所使用的單量體的總體量，構成所述嵌段的共軛二烯化合物的比例較佳為 1 質量%～25 質量%。更佳為 1 質量%～20 質量%，進而更佳為 3 質量%～15 質量%。

【0030】 再者，獲得具有無規共聚合部分與嵌段部分的共軛二烯類聚合物的方法並無特別限制。例如可列舉：將共軛二烯化合物加以聚合而獲得具有活性末端的嵌段聚合物後，於反應系統中添加共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物而進行聚合的方法；將共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物加以聚合而獲得具有活性末端的無規共聚物後，於反應系統中添加共軛二烯化合物而進行聚合的方法等。

【0031】 ＜聚合活性末端與化合物的反應＞

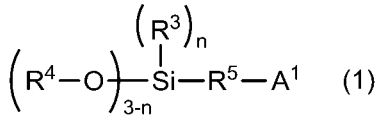
藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物可使用醇等而使聚合停止，但亦可使具有活性末端的共軛二烯類聚合物和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物（以下亦稱為「改質化合物」）、或偶合劑反應。

【0032】 於包括藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物、與改

質化合物的反應步驟的情況下，可獲得經與二氧化矽進行相互作用的官能基末端改質的聚合物作為本揭示的氫化共軛二烯類聚合物。再者，將與改質化合物反應的共軛二烯類聚合物形成為藉由使用了改質起始劑的聚合而獲得的共軛二烯類聚合物，藉此獲得於兩末端具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的聚合物。

【0033】 作為改質化合物，只要為具有與二氧化矽進行相互作用的官能基，且可與聚合物的活性末端反應的化合物，則並無特別限定。作為改質化合物的較佳的具體例，例如可列舉下述（I）～（III）等。

【0034】 （I）下述式（1）所表示的化合物（B2-1）；



（式（1）中，$A^1$ 為具有選自由氮原子、磷原子及硫原子所組成的群組中的至少一種原子，並不具有活性氫，且利用氮原子、磷原子或硫原子與 $R^5$ 進行鍵結的一價官能基；$R^3$ 及 $R^4$ 為烴基，$R^5$ 為伸烴基，n 為 0～2 的整數；其中，於存在多個 $R^3$ 及 $R^4$ 的情況下，多個的 $R^3$ 及 $R^4$ 可分別相同亦可不同）

【0035】 （II）於分子中分別具有一個以上的官能基 X 與基 Y 的化合物（B2-2），所述官能基 X 為選自由環狀醚基、（硫代）羰基及異（硫代）氰酸基所組成的群組中的至少一種，所述基 Y 具有

選自由氮原子、磷原子、氧原子及硫原子所組成的群組中的至少一種原子（其中，氮原子、磷原子及硫原子的至少任一者亦可由 3 取代的烴基矽烷基保護），且不具有活性氫，並且與所述官能基 X 不同；

（III）於分子中具有兩個以上的異（硫代）氰酸基的化合物（B2-3）；

【0036】 再者，作為改質化合物，可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。於本說明書中，（硫代）羰基表示羰基及硫代羰基，異（硫代）氰酸基表示異氰酸基及異硫代氰酸基。

【0037】 於所述式（1）中，$R^3$ 及 $R^4$ 的烴基較佳為碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3～20 的環烷基或碳數 6～20 的芳基。

$R^5$ 較佳為碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷二基、碳數 3～20 的伸環烷基或碳數 6～20 的伸芳基。

就提高與共軛二烯類聚合物的反應性的觀點而言，n 較佳為 0 或 1。

$A^1$ 具有選自由氮原子、磷原子及硫原子所組成的群組中的至少一種原子（以下亦稱為特定原子），且利用該些特定原子鍵結於 $R^5$。特定原子不鍵結於活性氫，且亦可由保護基保護。

【0038】 再者，於本說明書中，所謂「活性氫」是指鍵結於碳原子以外的原子的氫原子，較佳為是指鍵結能量低於聚亞甲基的碳-氫鍵者。所謂「保護基」是預先將 $A^1$ 轉換為相對於聚合活性末端

為惰性的官能基的官能基，例如可列舉 3 取代的烴基矽烷基等。

【0039】 其中，$A^1$ 較佳為可藉由鎓鹽產生劑而成為鎓離子的基。藉由改質化合物具有此種基（$A^1$），所獲得的氫化共軛二烯類聚合物成為具有優異的形狀保持性者。

作為 $A^1$ 的具體例，例如可列舉：一級胺基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含氮的基、二級胺基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含氮的基、三級胺基、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、一級膦基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含磷的基、二級膦基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含磷的基、三級膦基、及硫醇基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含硫的基等。該些之中，就與二氧化矽的親和性良好的觀點而言，較佳為具有氮原子的基。保護基並無特別限定，例如可列舉 3 取代的烴基矽烷基等。

【0040】 作為化合物（B2-1）的具體例，具有一級胺基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含氮的基、二級胺基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含氮的基或三級胺基、與烷氧基矽烷基的化合物例如可列舉：N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N,N',N'-三(三甲基矽烷基)-N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(4-三甲基矽烷基-1-哌嗪基)丙基甲基二甲氧基矽烷（3-(4-trimethylsilyl-1-piperazino)propyl methyl dimethoxy silane）、及將該些化合物中的烷基、烷二基分別置換成碳數 1～6

的烷基、碳數 1～6 的烷二基而成的化合物等。

【0041】 作為具有包含碳-氮雙鍵的基或含氮的雜環基、與烷氧基矽烷基的化合物，例如可列舉：N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(1-甲基亞丙基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(4-N,N-二甲基胺基亞苄基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(環亞己基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)咪唑、3-六亞甲基亞胺基丙基三甲氧基矽烷、3-六亞甲基亞胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(1-哌啶基)丙基三甲氧基矽烷、3-(1-六亞甲基亞胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(1-哌嗪基)丙基三甲氧基矽烷（3-(1-piperazinyl)propyl trimethoxy silane）、3-嗎啉基丙基三甲氧基矽烷、及將該些化合物中的烷基、烷二基分別置換成碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷二基而成的化合物等。

【0042】 作為具有一級膦基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含磷的基、二級膦基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含磷的基、三級膦基、或硫醇基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含硫的基、與烷氧基矽烷基的化合物，例如可列舉：P,P-雙(三甲基矽烷基)膦基丙基甲基二甲氧基矽烷、P,P-雙(三甲基矽烷基)膦基丙基三甲氧基矽烷、3-二甲基膦基丙基三甲氧基矽烷、3-二甲基膦基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-二苯基膦基丙基三甲氧基矽烷、3-二苯基膦基丙基甲基二甲氧基矽烷、S-三甲基矽烷基巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、S-三甲基矽烷基巰基丙基三甲氧基矽

烷、及將該些化合物中的烷基、烷二基分別置換成碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷二基而成的化合物等。作為具有異（硫代）氰酸基的化合物，例如可列舉 3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷等。再者，化合物（B2-1）可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0043】 化合物（B2-2）較佳為所述基 Y 為包含不鍵結於活性氫的氮原子的基。作為該情況下的化合物（B2-2）的具體例，具有環狀醚基的化合物例如可列舉四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷等環氧基胺化合物等；

具有（硫代）羰基的化合物例如可列舉 4-N,N-二甲基胺基二苯甲酮等 4-胺基苯乙酮；1,7-雙(甲基乙基胺基)-4-庚酮等雙(二烴基胺基烷基)酮；丙烯酸-2-二甲基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸二烴基胺基烷基酯；

1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等烴基咪唑啶酮；1-苯基-2-吡咯啶酮等 N-烴基吡咯啶酮；N-甲基-ε-己內醯胺等 N-烴基己內醯胺；N,N-二乙基甲醯胺等 N-二烴基甲醯胺；N,N-二甲基乙醯胺等 N,N-二烴基乙醯胺；N,N-二甲基丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺等；具有異（硫代）氰酸基的化合物例如可列舉 3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷等。再者，化合物（B2-2）可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0044】 作為化合物(B2-3)，例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、三

苯基甲烷三異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、三(異氰酸基苯基)硫代磷酸酯、二甲苯二異氰酸酯、苯-1,2,4-三異氰酸酯、萘-1,2,5,7-四異氰酸酯、1,4-伸苯基二異硫代異氰酸酯等。再者，化合物（B2-3）可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0045】 作為改質化合物，於與二氧化矽的親和性強的方面而言，特佳為使用化合物（B2-1）。再者，於使用化合物（B2-1）的情況下，出於調整改質共軛二烯類聚合物的孟納黏度的目的，亦可與化合物（B2-1）一起併用四氯化矽、含環氧基的化合物（例如四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷等）等。

【0046】 作為與聚合物的活性末端反應的偶合劑，例如可列舉：琥珀醯胺、鄰苯二甲醯胺、二苯甲醯基吡啶、二丁基二氯化矽、甲基三氯化矽、甲基二氯化矽、四氯化矽（Tetrachlorosilicon）、四溴化矽、四碘化矽、三氯甲氧基矽烷、三溴甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、己二酸二甲酯、對苯二甲酸二甲酯、四氯化錫、四溴化錫（tetrabromo tin）、三氯化丁基錫、三氯化甲基錫、三氯化乙基錫、三氯化苯基錫、三氯化辛基錫、三辛酸丁基錫、雙月桂酸二丁基錫、乙二醇二縮水甘油醚、三氯化磷、均苯四甲酸酐、二乙烯苯、三氯丙烷等。再者，偶合劑可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0047】 聚合活性末端、與改質化合物或偶合劑的反應例如可以溶液反應的形式進行。該溶液反應可使用包含聚合反應結束後的

未反應單體的溶液來進行，亦可將該溶液中所含的共軛二烯類聚合物分離，並溶解於環己烷等適當的溶媒後進行。另外，所述反應亦可使用分批式及連續式的任一種來進行。此時，與聚合活性末端反應的化合物的添加方法並無特別限制，可列舉：一次性添加的方法、分開地添加的方法、連續地添加的方法等。

【0048】 於所述反應時，所使用的改質化合物的量只要根據反應中所使用的化合物的種類而適宜設定即可，相對於聚合起始劑所具有的參與聚合反應的金屬原子，較佳為 0.1 莫耳當量以上，更佳為 0.3 莫耳當量以上。藉由設為 0.1 莫耳當量以上，可使改質反應充分進行，且可較佳地改良二氧化矽的分散性。相對於聚合起始劑所具有的參與聚合反應的金屬原子，偶合劑的使用量較佳為 0.1 莫耳當量以上，更佳為 0.3 莫耳當量以上。

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

【0049】 ＜氫化反應＞

本揭示的氫化共軛二烯類聚合物可藉由對源自共軛二烯化合物的結構單元的含有比例為特定範圍的共軛二烯類聚合物進行氫化（hydrogenated）而獲得。供於氫化反應的共軛二烯類聚合物可為末端未改質的共聚物，亦可為單末端或兩末端經改質的改質共

聚物。在應用於輪胎用途的情況下，就使硫化橡膠中的各種輪胎特性良好的觀點而言，較佳為使用單末端或兩末端經改質的改質共聚物。

【0050】 關於氫化反應的方法及條件，若可獲得所期望的氫化率的聚合物，則可使用任一種方法及條件。作為該些氫化方法的例子，存在：使用以鈦的有機金屬化合物為主成分的觸媒作為氫化觸媒的方法；使用包含鐵、鎳、鈷的有機化合物與烷基鋁等有機金屬化合物的觸媒的方法；使用釕、銠等的有機金屬化合物的有機錯合物的方法；使用將鈀、鉑、釕、鈷、鎳等金屬承載於碳、二氧化矽、氧化鋁等載體的觸媒的方法等。各種方法中，單獨使用鈦的有機金屬化合物、或使用包含鈦的有機金屬化合物與鋰、鎂、鋁的有機金屬化合物的均勻觸媒（日本專利特公昭 63-4841 號公報、日本專利特公平 1-37970 號公報），於低壓、低溫的溫和的條件下進行氫化的方法於工業方面較佳，且對源自丁二烯的雙鍵的氫化選擇性亦高，適合於本揭示的目的。

【0051】 可於在觸媒中為惰性，且可溶解共軛二烯類聚合物的溶劑中實施氫化。作為較佳的溶媒，為正戊烷、正己烷、正辛烷之類的脂肪族烴，環己烷、環庚烷之類的脂環式烴，苯、甲苯之類的芳香族烴，二乙醚、四氫呋喃之類的醚類的單獨一種，或者以該些為主成分的混合物。

【0052】 氫化反應通常藉由如下方式而實施，即，將聚合物於氫或惰性環境下保持為規定的溫度，並於攪拌下或不攪拌下添加氫

化觸媒，繼而導入氫氣而加壓至規定壓。所謂惰性環境，是指不與氫化反應的參與物反應的環境，例如由氦、氖、氬等而形成。空氣或氧由於對觸媒進行氧化而導致觸媒失活，故欠佳。另外，氮由於在氫化反應時作為觸媒毒發揮作用，而使氫化活性下降，故欠佳。尤其，較佳的是氫化反應器內為氫氣單獨的環境。

【0053】 獲得氫化共軛二烯類聚合物的氫化反應製程可使用批次製程、連續製程、及該些的組合的任一種。另外，於使用二茂鈦二芳基類化合物作為氫化觸媒的情況下，亦可將其單獨直接添加至反應溶液，亦可以惰性有機溶媒的溶液的形式添加。於以溶液的形式添加觸媒的情況下，所使用的惰性有機溶媒若為不與氫化反應的參與物反應的溶媒，則並無特別限定。較佳為與氫化反應中所使用的溶媒相同的溶媒。氫化觸媒的添加量較佳為設為每100 g的氫化前的共軛二烯類聚合物中為0.02毫莫耳～20毫莫耳。

【0054】 關於本揭示的氫化共軛二烯類聚合物的氫化率，源自丁二烯的結構單元的氫化率為91%～99%的範圍。藉由對源自丁二烯的構成單元的乙烯基鍵含量為特定範圍的共軛二烯類聚合物以91%以上的氫化率進行氫化，可獲得用以獲得高強度且耐磨耗性優異的硫化橡膠的氫化共聚物。該氫化率較佳為 92%以上。另外，就確保硫化所需的雙鍵的觀點而言，氫化率的上限值為 99%以下，較佳為 98%以下，更佳為 97%以下。再者，氫化率是藉由$^{1}$H-NMR而測定的值。氫化率可根據改變氫化觸媒的量、氫化反應時的氫壓力及反應時間而任意選定。

【0055】 獲得氫化共軛二烯類聚合物的較佳的方法為將共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物於有機鋰觸媒的存在下加以溶液聚合，並將所獲得的聚合物溶液直接用於下一氫化反應，且於工業方面有用。本揭示的氫化共軛二烯類聚合物可自所述所獲得的溶液中去除溶媒，並將聚合物分離而獲得。為了將聚合物分離，例如可藉由蒸汽汽提（steam stripping）等公知的脫溶媒方法及熱處理等乾燥的操作來進行。

【0056】 以所述方式所獲得的本揭示的氫化共軛二烯類聚合物為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的氫化共軛二烯類聚合物，且滿足下述（a）的要件。

（a）當將所述式（3）所表示的結構單元、所述式（4）所表示的結構單元、所述式（5）所表示的結構單元、及所述式（6）所表示的結構單元的構成比分別設為 p、q、r、s 時，滿足下述數式（A）及數式（B）。

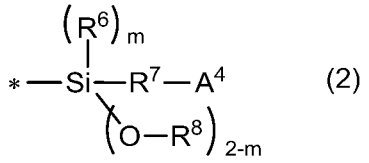
$$(p+q)/(p+q+r+s) \geqq 0.55 \qquad \cdots (A)$$

$$0.91 \leqq (p+r)/(p+q+r+s) \leqq 0.99 \qquad \cdots (B)$$

再者，所述數式（A）表示「源自丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上」，所述數式（B）表示「源自丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下」。

【0057】 本揭示的氫化共軛二烯類聚合物較佳為於該聚合物的末端具有選自由胺基（包含一級胺基、二級胺基及三級胺基）、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、膦基、硫醇基及烴氧基矽烷基所組成的群組中的一種以上的官能基。藉由具有此種官能基，例如在應用於輪胎用途的情況下，可有效地改善二氧化矽等增強填充劑的分散性，且可提高低遲滯損耗特性。再者，聚合物末端中的胺基、膦基及硫醇基例如亦可為由 3 取代的烴基矽烷基等保護者。

【0058】 作為所述氫化共軛二烯類聚合物於末端所具有的較佳的結構，例如可列舉下述式（2）所表示的結構等。



(2)

（式（2）中，$A^4$ 為具有選自由 N、P 及 S 所組成的群組中的一種以上的原子，且與 $R^7$ 鍵結的原子為 N、P 或 S 的官能基；$R^6$ 為烴基，m 為 0～2；$R^7$ 為伸烴基；$R^8$ 為氫原子或烴基；式中，存在多個的 $R^6$ 及 $R^8$ 可分別相同亦可不同；「*」表示結合鍵）

【0059】 於所述式（2）中，關於 $R^6$ 及 $R^8$ 的烴基，可應用所述式（1）中的 $R^3$、$R^4$ 的說明，關於 $R^7$，可應用所述式（1）中的 $R^5$ 的說明。$A^4$ 所具有的 N、P 及 S 的一部分或全部可由烴基矽烷基等保護。$A^4$ 較佳為胺基、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、膦

基或硫醇基。再者，此處的胺基、膦基及硫醇基包含由 3 取代的烴基矽烷基等保護者。

此處，作為 $A^4$ 的具有碳-氮雙鍵的基，可列舉「 $-N=CR^{11}R^{12}$ 」（其中，$R^{11}$ 為氫原子或烴基，$R^{12}$ 為烴基）等。關於 $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 的烴基，可應用所述式（1）中的 $R^3$ 及 $R^4$ 的說明。含氮的雜環基為去除一個含氮的雜環所具有的氫原子而成的基，例如可列舉：1-咪唑基、4,5-二氫-1-咪唑基、1-哌啶基、1-哌嗪基、吡啶基、嗎啉基等。

【0060】 本揭示的氫化共軛二烯類聚合物是對源自 1,3-丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為所述範圍的共軛二烯類聚合物以特定範圍的氫化率進行氫化而成者。根據此種氫化共聚物，藉由進行交聯（硫化），可獲得加工性及耐磨耗性（尤其是於低打滑區域的耐磨耗性）優異的交聯聚合物。

【0061】 ＜聚合物組成物＞

本揭示的聚合物組成物含有所述的氫化共軛二烯類聚合物、及交聯劑。相對於聚合物組成物的總體量，聚合物組成物中的所述氫化共軛二烯類聚合物的含有比例較佳為 20 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，進而更佳為 40 質量%以上。作為交聯劑，可列舉硫、鹵化硫、有機過氧化物、醌二肟類、有機多元胺化合物、具有羥甲基的烷基苯酚樹脂等，通常使用硫。相對於聚合物組成物中所含的聚合物成分的合計量 100 質量份，硫的調配量較佳為 0.1 質量份～5 質量份，更佳為 0.5 質量份～3 質量份。

【0062】 本揭示的聚合物組成物除所述氫化共軛二烯類聚合物以外，亦可調配其他橡膠成分。作為所述橡膠成分的種類，並無特別限定，可列舉丁二烯橡膠（BR（Butadiene Rubber）、例如順式-1,4-鍵 90%以上的高順式 BR、含間規-1,2-聚丁二烯（Syndiotactic-1,2-polybutadiene，SPB）的 BR 等）、苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）、天然橡膠（Natural Rubber，NR）、異戊二烯橡膠（Isoprene Rubber，IR）、苯乙烯異戊二烯共聚物橡膠、丁二烯異戊二烯共聚物橡膠等，更佳為 BR、SBR。

【0063】 所述聚合物組成物中，亦可調配碳黑、二氧化矽、黏土、碳酸鈣等各種增強性填充劑作為填料。較佳為碳黑、二氧化矽、或併用碳黑與二氧化矽。相對於聚合物組成物中所含的聚合物成分的總體量 100 質量份，所述聚合物組成物中的二氧化矽及碳黑的合計量較佳為 20 質量份～130 質量份，更佳為 25 質量份～110 質量份。

【0064】 所述聚合物組成物中，除所述成分以外，亦可調配例如抗老化劑、鋅華、硬脂酸、軟化劑、硫、硫化促進劑、矽烷偶合劑、增容劑、硫化助劑、加工助劑、製程油、防焦劑等於輪胎用橡膠組成物中通常使用的各種添加劑。該些的調配比例可於不損及本揭示的效果的範圍內，根據各種成分而適宜選擇。

【0065】 本揭示的聚合物組成物除聚合物成分及交聯劑以外，亦使用開放式混練機（例如輥）、密閉式混練機（例如班布瑞混練機

（banbury mixer））等混練機來對視需要而調配的成分進行混練，於成形加工後進行交聯（硫化），藉此可作為交聯聚合物而應用於各種橡膠製品。具體而言，例如可應用於輪胎胎面（tire tread）、胎面基部（under tread）、構架（carcass）、胎側、胎唇部（bead part）等輪胎用途；襯墊、墊圈（gasket）、密封條（weather strip）、O型圈等密封材；汽車、船舶、飛機、鐵道等各種車輛用的內外包裝表皮材；建築材料；工業機械用或設備用等防振橡膠類；隔板（diaphragm）、輥、散熱器軟管（radiator hose）、空氣軟管（air hose）等各種軟管及軟管套（hose cover）類；動力傳動用帶等帶類；襯裡；防塵罩（dust boot）；醫療用機器材料；護舷材（fender）；電線用絕緣材料；其他工業品等用途。尤其，使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的硫化橡膠的耐磨耗性（尤其是於低打滑區域的耐磨耗性）及濕式抓著性能優異，且可較佳地用作輪胎的胎面及胎側用的材料。

【0066】 輪胎的製造可依據常規方法來進行。例如於製成胎側用的材料的情況下，利用混練機將所述聚合物組成物混合，並依據常規方法將形成為片狀者配置於構架的外側並加以硫化成形，藉此形成胎側橡膠，從而獲得充氣輪胎。

[實施例]

【0067】 以下，基於實施例，對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。再者，實施例、比較例中的「份」及「%」若無特別說明，則為質量基準。另外，將各種物性值的測定方法

示於以下。

【0068】 [鍵結苯乙烯含量（%）]：藉由 500 MHz 的 $^{1}$H-NMR 而求出。

[乙烯基鍵含量（莫耳%）]：藉由 500 MHz 的 $^{1}$H-NMR 而求出聚合物中的 1,2-乙烯基鍵的含量。

[改質前分子量]：根據與使用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatograph，GPC）（HLC-8120GPC（商品名（東曹（Tosoh）公司製造））而獲得的 GPC 曲線的最大波峰的頂點相當的保持時間，利用聚苯乙烯換算而求出。

（GPC 的條件）

管柱：商品名「GMHXL」（東曹公司製造）兩根

管柱溫度：40℃

移動相：四氫呋喃

流速：1.0 ml/min

樣品濃度：10 mg/20 ml

[氫化率（%）]：藉由 500 MHz 的 $^{1}$H-NMR 而求出。

【0069】 ＜氫化共軛二烯類聚合物、聚合物組成物及交聯聚合物＞

[實施例 1]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 A 的製造及評價

於經氮置換的內部容積（internal volume）為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 864 g、

1,3-丁二烯 2272 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（63.94 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.24 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，將反應液設為 80℃以上，並將氫導入至系統內，其後，添加[雙(η5-環戊二烯基)鈦(糠基氧基)氯化物]（亦稱為「[氯化雙(2,4-環戊二烯基)鈦（IV）糠基烷氧化物]」）2.27 g、二乙基氯化鋁 1.01 g、及正丁基鋰 0.90 g，以保持氫壓為 0.7 MPa 以上的方式進行反應。到達至規定的氫累計流量後，將反應液恢復至常溫、常壓，並自反應容器中抽取，從而獲得聚合物溶液。

繼而，於脫溶媒槽的液相溫度：95℃下，藉由進行 2 小時蒸汽汽提（蒸汽溫度：190℃）而進行脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 A。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 A 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

【0070】 （2）交聯聚合物的製造及評價

使用所述所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 A，藉由下述表 3 所示的調配配方而對各成分進行調配，並對其進行混練，藉此製造聚合物組成物。利用以下方法來進行混練。使用帶有溫度控制裝置的磨塑機（plastomill）（容量：250 ml），首先，作為第一階段的混練，於填充率為 72%、轉數為 60 rpm 的條件下，調配氫化

共軛二烯類聚合物、二氧化矽、矽烷偶合劑、硬脂酸、抗老化劑及氧化鋅而進行混練。繼而，作為第二階段的混練，將所述獲得的調配物冷卻至室溫後，調配硫及硫化促進劑而進行混練。將其成型，於 160℃下，利用硫化加壓機（vulcanizing press）而進行規定時間的硫化，從而獲得交聯聚合物。另外，進行以下所示的物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

（孟納黏度）

將硫化前的聚合物組成物設為測定用試樣，依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K6300-1：2013，使用 L 轉子，於預熱 1 分鐘、轉子動作時間為 4 分鐘、溫度為 100℃的條件下進行測定。測定結果以將比較例 1 設為 100 的指數表示，數值越小，則表示加工性越良好。

（耐磨耗性）

將交聯聚合物設為測定用試樣，使用蘭伯恩（Lambourn）型磨耗試驗機（島田技研公司製造），依據 JIS K6264-2：2005，測定室溫（23℃）下的打滑率為 25%的磨耗量。測定結果以將比較例 1 的磨耗量的倒數設為 100 的指數表示，數值越大，則表示耐磨耗性越良好。

（濕式抓著性能）

將硫化橡膠設為測定用試樣，使用動態光譜儀（spectrometer）（美國流變（Rheometrics）公司製造），測定 0℃下的 tanδ。以拉伸動態應變（dynamic strain）為 0.14%、每秒角速度為 100 弧度

（radian）進行測定。測定結果以將比較例 1 設為 100 的指數表示，數值越大，則表示濕式抓著性能越良好。

【0071】 [實施例 2]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 B 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（63.94 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.18 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 1 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 B。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 B 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 B 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0072】 [實施例 3]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 C 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1280 g、1,3-丁二烯 1856 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（62.95 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.08 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 1 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 C。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 C 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 C 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0073】 [實施例 4]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 D 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（27.48 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高

溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加 N,N-二甲基胺基丙基甲基二乙氧基矽烷 4.4 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，將反應液設為 80℃以上，並將氫導入至系統內，其後，添加[雙(η5-環戊二烯基)鈦(糠基氧基)氯化物]2.05 g、二乙基氯化鋁 2.85 g、及正丁基鋰 0.90 g，以保持氫壓為 0.7 MPa 以上的方式進行反應。到達至規定的氫累計流量後，將反應液恢復至常溫、常壓，並自反應容器中抽取，從而獲得聚合物溶液。

其後，進行脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 D。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 D 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 D 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0074】 [實施例 5]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 E 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。

將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（27.48 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加 N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷 6.8 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 4 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 E。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 E 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 E 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0075】 [實施例 6]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 F 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（27.48 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加 2-甲基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-4,5-二氫-1H-咪唑 5.0 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 4 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 F。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 F 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 F 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0076】 [比較例 1]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 P 的製造及評價

除將四氫呋喃的量變更為 76.8 g 以外，藉由與實施例 1 相同的操作而進行聚合反應、氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 P。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 P 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 P 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚

合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0077】 [比較例 2]

（1）共軛二烯類聚合物 Q 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 179 g、苯乙烯 960 g、1,3-丁二烯 2176 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（69.94 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.24 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，除增多氫化反應中的氫累計流量的方面以外，藉由與實施例 1 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 Q。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 Q 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用共軛二烯類聚合物 Q 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0078】 [比較例 3]

（1）共軛二烯類聚合物 R 的製造及評價

除減少氫化反應中的氫累計流量的方面以外，藉由與實施例 2 同樣的操作而進行聚合反應、氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得共軛二烯類聚合物 R。將所獲得的共軛二烯類聚合物 R 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用共軛二烯類聚合物 R 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0079】 [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 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| （氫化）共軛二烯類聚合物的種類 | A | B | C | D | E | F | P | Q | R |
| 聚合配方 | | | | | | | | | |
| 溶媒 | | | | | | | | | |
| ：環己烷 （g） | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 |
| 乙烯基含量調整劑 | | | | | | | | | |
| ：四氫呋喃 （g） | 410 | 410 | 410 | 410 | 410 | 410 | 76.8 | 179 | 410 |
| 聚合單體 | | | | | | | | | |
| ：苯乙烯 （g） | 864 | 1088 | 1280 | 1088 | 1088 | 1088 | 864 | 960 | 1088 |
| ：丁二烯 （g） | 2272 | 2048 | 1856 | 2048 | 2048 | 2048 | 2272 | 2176 | 2048 |
| ：追加丁二烯 （g） | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 |
| 聚合起始劑 | | | | | | | | | |
| ：正丁基鋰 （mmol） | 63.94 | 63.94 | 62.95 | 27.48 | 27.48 | 27.48 | 63.94 | 69.94 | 63.94 |
| 偶合劑 | | | | | | | | | |
| ：四氯化矽 （g） | 2.24 | 2.18 | 2.08 | - | - | - | 2.24 | 2.24 | 2.18 |
| 胺系改質劑 | | | | | | | | | |
| ：N-Si-1 *1 （g） | - | - | - | 4.4 | - | - | - | - | - |
| ：N-Si-2 *2 （g） | - | - | - | - | 6.8 | - | - | - | - |
| ：N-Si-3 *3 （g） | - | - | - | - | - | 5.0 | - | - | - |

*1：N,N-二甲基胺基丙基甲基二乙氧基矽烷

*2：N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷

*3：2-甲基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-4,5-二氫-1H-咪唑

【0080】 [表 2]

| | 實施例 | | | | | | 比較例 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| 鍵結苯乙烯含量（wt%） | 27 | 34 | 40 | 33 | 34 | 33 | 27 | 30 | 34 |
| 乙烯基鍵含量（莫耳%） | 57 | 58 | 60 | 56 | 59 | 58 | 33 | 49 | 58 |
| 氫化率（%） | 91 | 95 | 96 | 93 | 96 | 94 | 98 | 95 | 80 |
| 1st 波峰重量平均分子量（$\times 10^4$） | 10 | 10 | 10 | 23 | 25 | 24 | 10 | 10 | 10 |
| Comp'd MV（指數） | 62 | 78 | 85 | 76 | 85 | 86 | 100 | 90 | 76 |
| 低打滑率耐磨耗性（指數） | 112 | 107 | 104 | 111 | 116 | 115 | 100 | 105 | 98 |
| 濕式抓著性能（指數） | 115 | 124 | 134 | 134 | 140 | 142 | 100 | 115 | 111 |

【0081】 [表 3]

| 調配配方（phr） | |
|---|---|
| （氫化）共軛二烯類聚合物 | 100 |
| 二氧化矽 *1） | 45 |
| 矽烷偶合劑 *2） | 3.6 |
| 硬脂酸 | 2.0 |
| 抗老化劑 *3） | 1.0 |
| 氧化鋅 | 3.0 |
| 硫化促進劑 CZ *4） | 1.8 |
| 硫化促進劑 D *5） | 1.5 |
| 硫 | 1.5 |

*1）索爾維（Solvay）公司製造的澤奧西路（ZEOSIL）1165MP
*2）贏創（Evonik）公司製造的 Si75
*3）大內新興化學工業公司製造的諾庫拉庫（Nocrac）810NA
*4）大內新興化學工業公司製造的諾庫塞拉（Nocceler）CZ
*5）大內新興化學工業公司製造的諾庫塞拉（Nocceler）D

【0082】 根據表 2 明確得知，使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的交聯聚合物的加工性及耐磨耗性以平衡性良好的方式得到改良，本揭示的氫化共軛二烯類聚合物是將源自丁二烯的結

構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自丁二烯的結構單元的氫化率為 91%～99%。另外，關於濕式抓著性能，亦示出良好的結果。

【符號說明】

【0083】

無

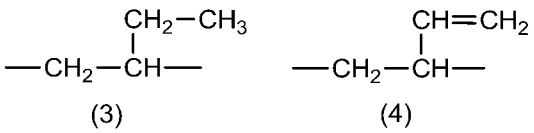
# 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種氫化共軛二烯類聚合物，其具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，且

當將下述式（3）所表示的結構單元、下述式（4）所表示的結構單元、下述式（5）所表示的結構單元、及下述式（6）所表示的結構單元的構成比分別設為 p、q、r、s 時，滿足下述數式（A）及數式（B），

$$(p+q)/(p+q+r+s) \geqq 0.55 \qquad \cdots (A)$$

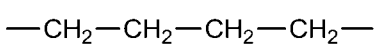
$$0.91 \leqq (p+r)/(p+q+r+s) \leqq 0.99 \qquad \cdots (B)$$



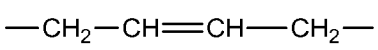
(3)



(4)



(5)



(6)

。

【第 2 項】一種氫化共軛二烯類聚合物，其為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的共軛二烯類聚合物的氫化物，其中，所述共軛二烯化合物包含丁二烯，所述氫化共軛二烯類聚合物是將源自所述丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自所述丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氫化共軛二烯

類聚合物，其於聚合物的末端具有選自由胺基、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、膦基、硫醇基及烴氧基矽烷基所組成的群組中的一種以上的官能基。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氫化共軛二烯類聚合物，其具有包含所述源自共軛二烯化合物的結構單元的嵌段。

【第 5 項】一種氫化共軛二烯類聚合物的製造方法，其包括以源自丁二烯的結構單元的氫化率成為 91%以上、99%以下的方式對共軛二烯類聚合物進行氫化的步驟，所述共軛二烯類聚合物具有源自共軛二烯化合物的結構單元與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，其中，所述共軛二烯化合物包含所述丁二烯，且源自所述丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上。

【第 6 項】一種聚合物組成物，其包含：如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氫化共軛二烯類聚合物或者藉由如申請專利範圍第 5 項所述的製造方法而獲得的氫化共軛二烯類聚合物、與交聯劑。

【第 7 項】一種交聯聚合物，其是使如申請專利範圍第 6 項所述的聚合物組成物交聯而成。

【第 8 項】一種輪胎，其將如申請專利範圍第 7 項所述的交聯聚合物至少用作胎面或胎側的材料。

# 【發明說明書】

【中文發明名稱】氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎。

【先前技術】

【0002】 共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物由於耐熱性、耐磨耗性、機械強度、成形加工性等各種特性良好，故可用於充氣輪胎（pneumatic tire）或防振橡膠、軟管等各種工業製品。

【0003】 例如作為用於充氣輪胎的胎面（tread）、胎側（side wall）的橡膠組成物，為了提高輪胎的耐久性或耐磨耗性，已知有使其一併含有共軛二烯類聚合物、與碳黑或二氧化矽等增強劑（例如參照專利文獻 1）。另外，提出有將利用官能基對末端進行改質而成者作為於該橡膠組成物中所調配的共軛二烯類聚合物。與未改質的共軛二烯類橡膠相比，經末端改質的共軛二烯類橡膠由於與碳黑或二氧化矽等增強劑的相容性佳，故可抑制發熱而提高低燃料效率性能。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2004-18795 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題] 製品壽命的長期化有助於環境負荷的降低，因此，作為充氣輪胎等各種橡膠製品的材料，要求耐磨耗性的進一步提高。另外，作為橡膠材料，期望實現耐磨耗性的改善，且成形加工性優異。

【0006】 本揭示是鑒於所述課題而完成者，其目的之一在於提供於充氣輪胎等的用途中，加工性及耐磨耗性優異的橡膠材料。

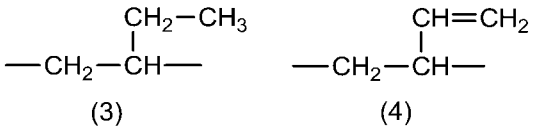
[解決課題之手段]

【0007】 為了解決所述課題，根據本揭示，可提供以下的氫化共軛二烯類聚合物及其製造方法、聚合物組成物、交聯聚合物以及輪胎。

【0008】 [1] 一種氫化共軛二烯類聚合物，其具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，且當將下述式（3）所表示的結構單元、下述式（4）所表示的結構單元、下述式（5）所表示的結構單元、及下述式（6）所表示的結構單元的構成比分別設為 p、q、r、s 時，滿足下述數式（A）及數式（B）。

$$(p+q)/(p+q+r+s) \geqq 0.55 \quad \cdots (A)$$

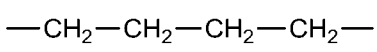
$$0.91 \leqq (p+r)/(p+q+r+s) \leqq 0.99 \quad \cdots (B)$$



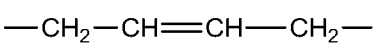
(3)



(4)



(5)



(6)

[2] 一種氫化共軛二烯類聚合物，其為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的共軛二烯類聚合物的氫化物，其中，所述共軛二烯化合物包含丁二烯，所述氫化共軛二烯類聚合物是將源自該丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自所述丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下。

[3] 一種氫化共軛二烯類聚合物的製造方法，其包括以源自丁二烯的結構單元的氫化率成為 91%以上、99%以下的方式對共軛二烯類聚合物進行氫化的步驟，所述共軛二烯類聚合物具有源自共軛二烯化合物的結構單元與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，其中，所述共軛二烯化合物包含所述丁二烯，且源自該丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上。

[4] 一種聚合物組成物，其包含：如所述[1]或所述[2]的氫化共軛二烯類聚合物或者藉由如所述[3]的製造方法而獲得的氫化共軛二烯類聚合物、與交聯劑。

[5] 一種交聯聚合物，其是使如所述[4]的聚合物組成物交聯而成。

[6] 一種輪胎，其將如所述[5]的交聯聚合物至少用作胎面或

胎側的材料。

[發明的效果]

【0009】 根據本揭示，藉由使用具有源自丁二烯的結構單元及源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的特定的氫化共軛二烯類聚合物，可獲得加工性及耐磨耗性優異的硫化橡膠。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對與本揭示的態樣相關聯的事項進行詳細說明。再者，於本說明書中，使用「～」而記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0011】 本揭示的氫化共軛二烯類聚合物為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的特定的共軛二烯類聚合物的氫化物。該氫化共軛二烯類聚合物可藉由如下方式來製造，即，首先將包含共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的單量體加以聚合而獲得共軛二烯類聚合物，繼而，對所獲得的共軛二烯類聚合物進行氫化反應。

【0012】 ＜共軛二烯類聚合物＞

於聚合時所使用的共軛二烯化合物至少包含 1,3-丁二烯。於聚合時，作為共軛二烯化合物，可單獨使用 1,3-丁二烯，亦可併用 1,3-丁二烯以外的共軛二烯化合物（以下亦稱為「其他共軛二烯化合物」）。作為其他共軛二烯化合物，例如可列舉：異戊二烯

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

【0013】 就使採用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的交聯橡膠的低遲滯損耗特性與抓著特性的平衡良好，並且使加工性良好的觀點而言，相對於聚合中所使用的單量體的合計量，聚合時的 1,3-丁二烯的使用比例較佳為 40 質量%～90 質量%，更佳為 50 質量%～85 質量%，進而更佳為 55 質量%～75 質量%。

【0014】 作為芳香族乙烯基化合物，例如可列舉：苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、5-第三丁基-2-甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、第三丁氧基苯乙烯、乙烯基苄基二甲基胺、(4-乙烯基苄基)二甲基胺基乙基醚、N,N-二甲基胺基乙基苯乙烯、N,N-二甲基胺基甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2-第三丁基苯乙烯、3-第三丁基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、二苯基乙烯、含三級胺基的二苯基乙烯（例如 1-(4-N,N-二甲基胺基苯基)-1-苯基乙烯等）等。作為芳香族乙烯基化合物，該些之中，較佳為苯乙烯及 α-甲基苯乙烯。再者，作為芳香族乙烯基化合物，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0015】 共軛二烯類聚合物為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，其中，就陰離子聚合中的活性高的方面而言，較佳為使用 1,3-丁二烯與苯乙烯的共聚物。

【0016】 於共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物中，就使所獲得的交聯橡膠的低遲滯損耗特性與抓著特性的平衡良好的觀點而言，相對於源自聚合物中的單量體的所有結構單元，源自該共聚物（進而本揭示的氫化共軛二烯類聚合物）所具有的芳香族乙烯基化合物的結構單元的含有比例較佳為 10 質量%～55 質量%，更佳為 15 質量%～45 質量%，進而更佳為 25 質量%～40 質量%。因此，於聚合時，較佳為以於所獲得的共軛二烯類聚合物中，源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的含有比例成為所述範圍的方式選定芳香族乙烯基化合物的使用比例。再者，聚合物中的源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的含有比例是藉由 $^{1}$H-NMR 而測定的值。

【0017】 於聚合時，亦可使用除共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物以外的其他單量體。作為其他單量體，例如可列舉：丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯等。相對於聚合中所使用的單量體的合計量，其他單量體的使用比例較佳為設為小於 25 質量%，更佳為設為 15 質量%以下，進而更佳為設為 10 質量%以下。

【0018】 作為所使用的聚合法，可使用溶液聚合法、氣相聚合法、整體聚合法的任一種，但特佳為溶液聚合法。另外，作為聚

合形式，可使用分批式及連續式的任一種。於使用溶液聚合法的情況下，作為具體的聚合方法的一例，可列舉於有機溶媒中，在聚合起始劑及視需要而使用的無規化劑（randomizer）的存在下，對包含共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物的單量體進行聚合的方法。

【0019】 作為聚合起始劑，可使用鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物。作為該些的具體例，例如可列舉：甲基鋰、乙基鋰、正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰等烷基鋰，1,4-亞丁基二鋰（1,4-dilithiobutane）、苯基鋰、二苯乙烯鋰、萘基鋰、1,3-雙(1-鋰代-1,3-二甲基戊基)苯、1,3-伸苯基雙(3-甲基-1-苯基亞戊基)二鋰、萘基鈉、萘基鉀、二-正丁基鎂、二-正己基鎂、乙氧基鉀、硬脂酸鈣等。該些之中，較佳為鋰化合物。

【0020】 另外，亦可在將鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物加以混合而獲得的化合物（以下亦稱為「改質起始劑」）的存在下進行聚合反應。藉由在改質起始劑的存在下進行聚合，可於共軛二烯類聚合物的聚合起始末端導入與二氧化矽進行相互作用的官能基。再者，於本說明書中，所謂「相互作用」，是指於分子間形成共價鍵、或者形成弱於共價鍵的分子間力（例如離子-偶極子相互作用、偶極子-偶極子相互作用、氫鍵、凡得瓦力（Van der Waals force）等於分子間發揮作用的電磁學力）。「與二氧化矽進行相互作用的官能基」較佳為具有選自由氮原子、硫原子、磷原子及氧原子所組成的群

組中的至少一種原子的基。

【0021】 其中，作為改質起始劑，較佳為烷基鋰等鋰化合物、與二級胺化合物等含氮的化合物的反應產物。作為該含氮的化合物的具體例，例如可列舉：二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、十二亞甲基亞胺、N,N'-二甲基-N'-三甲基矽烷基-1,6-二胺基己烷、哌啶、吡咯啶、六亞甲基亞胺、七亞甲基亞胺、二環己基胺、N-甲基苄基胺、二-(2-乙基己基)胺、二烯丙基胺、嗎啉、N-(三甲基矽烷基)哌嗪、N-(第三丁基二甲基矽烷基)哌嗪、1,3-二-三甲基矽烷基-1,3,5-三氮雜環己烷等。再者，於在改質起始劑的存在下進行聚合的情況下，亦可藉由預先混合鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物來製備改質起始劑，並將所製備的改質起始劑添加於聚合系統中而進行聚合。或者，亦可藉由於聚合系統中添加鹼金屬化合物或鹼土類金屬化合物、和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物，並於聚合系統中將兩者混合來製備改質起始劑而進行聚合。

【0022】 無規化劑可以調整表示聚合物中的乙烯基鍵（1,2-鍵及3,4-鍵）的含有率的乙烯基鍵含量等為目的而使用。作為無規化劑的例子，可列舉：二甲氧基苯、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、2,2-二(四氫呋喃基)丙烷、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙基胺、吡啶、N-甲基嗎啉、四甲基乙二胺等。該些可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0023】 作為聚合中所使用的有機溶媒，只要於反應中為惰性的有機溶劑即可，例如可使用脂肪族烴、脂環式烴、芳香族烴等。其中，較佳為碳數 3～8 的烴，作為其具體例，例如可列舉：丙烷、正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、環己烷、丙烯、1-丁烯、異丁烯、反式-2-丁烯、順式-2-丁烯、1-戊炔、2-戊炔、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、庚烷、環戊烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、1-戊烯、2-戊烯、環己烯等。再者，作為有機溶媒，可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0024】 於使用溶液聚合的情況下，就維持生產性與聚合控制的容易性的平衡的觀點而言，反應溶媒中的單體濃度較佳為 5 質量%～50 質量%，更佳為 10 質量%～30 質量%。聚合反應的溫度較佳為-20℃～150℃，更佳為 0℃～120℃，特佳為 20℃～100℃。另外，聚合反應較佳為於實質上將單量體保持為液相而言充分的壓力下進行。此種壓力可藉由如下方法而獲得，即，利用對於聚合反應而言為惰性的氣體來對反應器內進行加壓等。

【0025】 藉由此種聚合反應，可獲得具有活性末端的共軛二烯類聚合物。所獲得的共軛二烯類聚合物的藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）而得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）較佳為 $1.0\times10^4$～$2.0\times10^6$。若 Mw 小於 $1.0\times10^4$，則於所獲得的氫化共軛二烯類聚合物的交聯體中，存在低燃料效率性能及耐磨耗性容易下降的傾向，若 Mw 大於 $2.0\times10^6$，則存在聚合物組成物的加工性容易下降的傾向。更佳為 $3\times10^4$～$1.5\times10^6$，

進而更佳為 $5\times10^4$～$1.0\times10^6$。

【0026】 關於供於氫化反應的共軛二烯類聚合物，源自丁二烯的結構單元中的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上。藉由將乙烯基鍵含量設為 55 莫耳%以上，而於使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物來獲得的硫化橡膠中，存在柔軟性得到維持、加工性變得良好，且於低打滑區域的耐磨耗性優異的傾向。該乙烯基鍵含量較佳為 56 莫耳%以上，更佳為 57 莫耳%以上。另外，就耐久性的觀點而言，該乙烯基鍵含量的上限值較佳為 75 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而更佳為 65 莫耳%以下。再者，於本說明書中，「乙烯基鍵含量」是表示於氫化前的共軛二烯類聚合物中，相對於源自丁二烯的所有結構單元的具有 1,2-鍵的結構單元的含有比例的值，且是藉由 $^1$H-NMR 而測定的值。

【0027】 藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物為共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的共聚物，且具有共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物的分佈不規則的無規共聚合部分。所述共聚物進而亦可於其單末端或兩末端具有包含源自共軛二烯化合物的結構單元的嵌段。

【0028】 構成該嵌段的共軛二烯化合物並無特別限定，例如可具有包含源自與 1,3-丁二烯不同的共軛二烯化合物的結構單元的嵌段。具體而言，可列舉包含源自異戊二烯的結構單元的嵌段（以下亦稱為「聚異戊二烯嵌段」）等。於藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物於單末端或兩末端具有聚異戊二烯嵌段的情況下，

可效率良好地對高氫化率的聚合物進行硫化。聚異戊二烯嵌段中的1,4-鍵/3,4-鍵的比率較佳為60/40～98/2的範圍。藉由1,4-鍵/3,4-鍵的比率處於所述範圍，可兼顧硫化橡膠的柔軟性與交聯效率。

【0029】 於共軛二烯類聚合物中，就充分獲得使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的交聯聚合物的機械強度及耐磨耗性的改善效果，且效率良好地進行硫化的觀點而言，相對於聚合中所使用的單量體的總體量，構成所述嵌段的共軛二烯化合物的比例較佳為1質量%～25質量%。更佳為1質量%～20質量%，進而更佳為3質量%～15質量%。

【0030】 再者，獲得具有無規共聚合部分與嵌段部分的共軛二烯類聚合物的方法並無特別限制。例如可列舉：將共軛二烯化合物加以聚合而獲得具有活性末端的嵌段聚合物後，於反應系統中添加共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物而進行聚合的方法；將共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物加以聚合而獲得具有活性末端的無規共聚物後，於反應系統中添加共軛二烯化合物而進行聚合的方法等。

【0031】 ＜聚合活性末端與化合物的反應＞

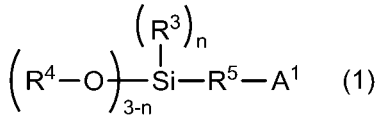
藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物可使用醇等而使聚合停止，但亦可使具有活性末端的共軛二烯類聚合物和具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的化合物（以下亦稱為「改質化合物」）、或偶合劑反應。

【0032】 於包括藉由所述聚合而獲得的共軛二烯類聚合物、與改

質化合物的反應步驟的情況下，可獲得經與二氧化矽進行相互作用的官能基末端改質的聚合物作為本揭示的氫化共軛二烯類聚合物。再者，將與改質化合物反應的共軛二烯類聚合物形成為藉由使用了改質起始劑的聚合而獲得的共軛二烯類聚合物，藉此獲得於兩末端具有與二氧化矽進行相互作用的官能基的聚合物。

【0033】 作為改質化合物，只要為具有與二氧化矽進行相互作用的官能基，且可與聚合物的活性末端反應的化合物，則並無特別限定。作為改質化合物的較佳的具體例，例如可列舉下述（I）～（III）等。

【0034】 （I）下述式（1）所表示的化合物（B2-1）；



（式（1）中，$A^1$ 為具有選自由氮原子、磷原子及硫原子所組成的群組中的至少一種原子，並不具有活性氫，且利用氮原子、磷原子或硫原子與 $R^5$ 進行鍵結的一價官能基；$R^3$ 及 $R^4$ 為烴基，$R^5$ 為伸烴基，n 為 0～2 的整數；其中，於存在多個 $R^3$ 及 $R^4$ 的情況下，多個的 $R^3$ 及 $R^4$ 可分別相同亦可不同）

【0035】 （II）於分子中分別具有一個以上的官能基 X 與基 Y 的化合物（B2-2），所述官能基 X 為選自由環狀醚基、（硫代）羰基及異（硫代）氰酸基所組成的群組中的至少一種，所述基 Y 具有

選自由氮原子、磷原子、氧原子及硫原子所組成的群組中的至少一種原子（其中，氮原子、磷原子及硫原子的至少任一者亦可由 3 取代的烴基矽烷基保護），且不具有活性氫，並且與所述官能基 X 不同；

（III）於分子中具有兩個以上的異（硫代）氰酸基的化合物（B2-3）；

【0036】 再者，作為改質化合物，可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。於本說明書中，（硫代）羰基表示羰基及硫代羰基，異（硫代）氰酸基表示異氰酸基及異硫代氰酸基。

【0037】 於所述式（1）中，$R^3$ 及 $R^4$ 的烴基較佳為碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3～20 的環烷基或碳數 6～20 的芳基。

$R^5$ 較佳為碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷二基、碳數 3～20 的伸環烷基或碳數 6～20 的伸芳基。

就提高與共軛二烯類聚合物的反應性的觀點而言，n 較佳為 0 或 1。

$A^1$ 具有選自由氮原子、磷原子及硫原子所組成的群組中的至少一種原子（以下亦稱為特定原子），且利用該些特定原子鍵結於 $R^5$。特定原子不鍵結於活性氫，且亦可由保護基保護。

【0038】 再者，於本說明書中，所謂「活性氫」是指鍵結於碳原子以外的原子的氫原子，較佳為是指鍵結能量低於聚亞甲基的碳-氫鍵者。所謂「保護基」是預先將 $A^1$ 轉換為相對於聚合活性末端

為惰性的官能基的官能基，例如可列舉 3 取代的烴基矽烷基等。

【0039】 其中，$A^1$ 較佳為可藉由鎓鹽產生劑而成為鎓離子的基。藉由改質化合物具有此種基（$A^1$），所獲得的氫化共軛二烯類聚合物成為具有優異的形狀保持性者。

作為 $A^1$ 的具體例，例如可列舉：一級胺基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含氮的基、二級胺基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含氮的基、三級胺基、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、一級膦基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含磷的基、二級膦基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含磷的基、三級膦基、及硫醇基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含硫的基等。該些之中，就與二氧化矽的親和性良好的觀點而言，較佳為具有氮原子的基。保護基並無特別限定，例如可列舉 3 取代的烴基矽烷基等。

【0040】 作為化合物（B2-1）的具體例，具有一級胺基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含氮的基、二級胺基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含氮的基或三級胺基、與烷氧基矽烷基的化合物例如可列舉：N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N,N',N'-三(三甲基矽烷基)-N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(4-三甲基矽烷基-1-哌嗪基)丙基甲基二甲氧基矽烷（3-(4-trimethylsilyl-1-piperazino)propyl methyl dimethoxy silane）、及將該些化合物中的烷基、烷二基分別置換成碳數 1～6

的烷基、碳數 1～6 的烷二基而成的化合物等。

【0041】 作為具有包含碳-氮雙鍵的基或含氮的雜環基、與烷氧基矽烷基的化合物，例如可列舉：N-(1,3-二甲基亞丁基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(1-甲基亞丙基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(4-N,N-二甲基胺基亞苄基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(環亞己基)-3-(三乙氧基矽烷基)-1-丙烷胺、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)咪唑、3-六亞甲基亞胺基丙基三甲氧基矽烷、3-六亞甲基亞胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(1-哌啶基)丙基三甲氧基矽烷、3-(1-六亞甲基亞胺基)丙基三甲氧基矽烷、3-(1-哌嗪基)丙基三甲氧基矽烷（3-(1-piperazinyl)propyl trimethoxy silane）、3-嗎啉基丙基三甲氧基矽烷、及將該些化合物中的烷基、烷二基分別置換成碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷二基而成的化合物等。

【0042】 作為具有一級膦基的兩個氫原子經兩個保護基取代而成的含磷的基、二級膦基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含磷的基、三級膦基、或硫醇基的一個氫原子經一個保護基取代而成的含硫的基、與烷氧基矽烷基的化合物，例如可列舉：P,P-雙(三甲基矽烷基)膦基丙基甲基二甲氧基矽烷、P,P-雙(三甲基矽烷基)膦基丙基三甲氧基矽烷、3-二甲基膦基丙基三甲氧基矽烷、3-二甲基膦基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-二苯基膦基丙基三甲氧基矽烷、3-二苯基膦基丙基甲基二甲氧基矽烷、S-三甲基矽烷基巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、S-三甲基矽烷基巰基丙基三甲氧基矽

烷、及將該些化合物中的烷基、烷二基分別置換成碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷二基而成的化合物等。作為具有異（硫代）氰酸基的化合物，例如可列舉 3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷等。再者，化合物（B2-1）可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0043】 化合物（B2-2）較佳為所述基 Y 為包含不鍵結於活性氫的氮原子的基。作為該情況下的化合物（B2-2）的具體例，具有環狀醚基的化合物例如可列舉四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷等環氧基胺化合物等；

具有（硫代）羰基的化合物例如可列舉 4-N,N-二甲基胺基二苯甲酮等 4-胺基苯乙酮；1,7-雙(甲基乙基胺基)-4-庚酮等雙(二烴基胺基烷基)酮；丙烯酸-2-二甲基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸二烴基胺基烷基酯；

1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等烴基咪唑啶酮；1-苯基-2-吡咯啶酮等 N-烴基吡咯啶酮；N-甲基-ε-己內醯胺等 N-烴基己內醯胺；N,N-二乙基甲醯胺等 N-二烴基甲醯胺；N,N-二甲基乙醯胺等 N,N-二烴基乙醯胺；N,N-二甲基丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺等；具有異（硫代）氰酸基的化合物例如可列舉 3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷等。再者，化合物（B2-2）可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0044】 作為化合物(B2-3)，例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、三

苯基甲烷三異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、三(異氰酸基苯基)硫代磷酸酯、二甲苯二異氰酸酯、苯-1,2,4-三異氰酸酯、萘-1,2,5,7-四異氰酸酯、1,4-伸苯基二異硫代異氰酸酯等。再者，化合物（B2-3）可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0045】 作為改質化合物，於與二氧化矽的親和性強的方面而言，特佳為使用化合物（B2-1）。再者，於使用化合物（B2-1）的情況下，出於調整改質共軛二烯類聚合物的孟納黏度的目的，亦可與化合物（B2-1）一起併用四氯化矽、含環氧基的化合物（例如四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷等）等。

【0046】 作為與聚合物的活性末端反應的偶合劑，例如可列舉：琥珀醯胺、鄰苯二甲醯胺、二苯甲醯基吡啶、二丁基二氯化矽、甲基三氯化矽、甲基二氯化矽、四氯化矽（Tetrachlorosilicon）、四溴化矽、四碘化矽、三氯甲氧基矽烷、三溴甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、己二酸二甲酯、對苯二甲酸二甲酯、四氯化錫、四溴化錫（tetrabromo tin）、三氯化丁基錫、三氯化甲基錫、三氯化乙基錫、三氯化苯基錫、三氯化辛基錫、三辛酸丁基錫、雙月桂酸二丁基錫、乙二醇二縮水甘油醚、三氯化磷、均苯四甲酸酐、二乙烯苯、三氯丙烷等。再者，偶合劑可單獨使用該些的一種或組合使用兩種以上。

【0047】 聚合活性末端、與改質化合物或偶合劑的反應例如可以溶液反應的形式進行。該溶液反應可使用包含聚合反應結束後的

未反應單體的溶液來進行，亦可將該溶液中所含的共軛二烯類聚合物分離，並溶解於環己烷等適當的溶媒後進行。另外，所述反應亦可使用分批式及連續式的任一種來進行。此時，與聚合活性末端反應的化合物的添加方法並無特別限制，可列舉：一次性添加的方法、分開地添加的方法、連續地添加的方法等。

【0048】 於所述反應時，所使用的改質化合物的量只要根據反應中所使用的化合物的種類而適宜設定即可，相對於聚合起始劑所具有的參與聚合反應的金屬原子，較佳為 0.1 莫耳當量以上，更佳為 0.3 莫耳當量以上。藉由設為 0.1 莫耳當量以上，可使改質反應充分進行，且可較佳地改良二氧化矽的分散性。相對於聚合起始劑所具有的參與聚合反應的金屬原子，偶合劑的使用量較佳為 0.1 莫耳當量以上，更佳為 0.3 莫耳當量以上。

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

【0049】 ＜氫化反應＞

本揭示的氫化共軛二烯類聚合物可藉由對源自共軛二烯化合物的結構單元的含有比例為特定範圍的共軛二烯類聚合物進行氫化（hydrogenated）而獲得。供於氫化反應的共軛二烯類聚合物可為末端未改質的共聚物，亦可為單末端或兩末端經改質的改質共

聚物。在應用於輪胎用途的情況下，就使硫化橡膠中的各種輪胎特性良好的觀點而言，較佳為使用單末端或兩末端經改質的改質共聚物。

【0050】 關於氫化反應的方法及條件，若可獲得所期望的氫化率的聚合物，則可使用任一種方法及條件。作為該些氫化方法的例子，存在：使用以鈦的有機金屬化合物為主成分的觸媒作為氫化觸媒的方法；使用包含鐵、鎳、鈷的有機化合物與烷基鋁等有機金屬化合物的觸媒的方法；使用釕、銠等的有機金屬化合物的有機錯合物的方法；使用將鈀、鉑、釕、鈷、鎳等金屬承載於碳、二氧化矽、氧化鋁等載體的觸媒的方法等。各種方法中，單獨使用鈦的有機金屬化合物、或使用包含鈦的有機金屬化合物與鋰、鎂、鋁的有機金屬化合物的均勻觸媒（日本專利特公昭 63-4841 號公報、日本專利特公平 1-37970 號公報），於低壓、低溫的溫和的條件下進行氫化的方法於工業方面較佳，且對源自丁二烯的雙鍵的氫化選擇性亦高，適合於本揭示的目的。

【0051】 可於在觸媒中為惰性，且可溶解共軛二烯類聚合物的溶劑中實施氫化。作為較佳的溶媒，為正戊烷、正己烷、正辛烷之類的脂肪族烴，環己烷、環庚烷之類的脂環式烴，苯、甲苯之類的芳香族烴，二乙醚、四氫呋喃之類的醚類的單獨一種，或者以該些為主成分的混合物。

【0052】 氫化反應通常藉由如下方式而實施，即，將聚合物於氫或惰性環境下保持為規定的溫度，並於攪拌下或不攪拌下添加氫

化觸媒，繼而導入氫氣而加壓至規定壓。所謂惰性環境，是指不與氫化反應的參與物反應的環境，例如由氦、氖、氬等而形成。空氣或氧由於對觸媒進行氧化而導致觸媒失活，故欠佳。另外，氮由於在氫化反應時作為觸媒毒發揮作用，而使氫化活性下降，故欠佳。尤其，較佳的是氫化反應器內為氫氣單獨的環境。

【0053】 獲得氫化共軛二烯類聚合物的氫化反應製程可使用批次製程、連續製程、及該些的組合的任一種。另外，於使用二茂鈦二芳基類化合物作為氫化觸媒的情況下，亦可將其單獨直接添加至反應溶液，亦可以惰性有機溶媒的溶液的形式添加。於以溶液的形式添加觸媒的情況下，所使用的惰性有機溶媒若為不與氫化反應的參與物反應的溶媒，則並無特別限定。較佳為與氫化反應中所使用的溶媒相同的溶媒。氫化觸媒的添加量較佳為設為每100 g的氫化前的共軛二烯類聚合物中為0.02毫莫耳～20毫莫耳。

【0054】 關於本揭示的氫化共軛二烯類聚合物的氫化率，源自丁二烯的結構單元的氫化率為91%～99%的範圍。藉由對源自丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為特定範圍的共軛二烯類聚合物以91%以上的氫化率進行氫化，可獲得用以獲得高強度且耐磨耗性優異的硫化橡膠的氫化共聚物。該氫化率較佳為 92%以上。另外，就確保硫化所需的雙鍵的觀點而言，氫化率的上限值為 99%以下，較佳為 98%以下，更佳為 97%以下。再者，氫化率是藉由$^{1}$H-NMR而測定的值。氫化率可根據改變氫化觸媒的量、氫化反應時的氫壓力及反應時間而任意選定。

【0055】 獲得氫化共軛二烯類聚合物的較佳的方法為將共軛二烯化合物及芳香族乙烯基化合物於有機鋰觸媒的存在下加以溶液聚合，並將所獲得的聚合物溶液直接用於下一氫化反應，且於工業方面有用。本揭示的氫化共軛二烯類聚合物可自所述所獲得的溶液中去除溶媒，並將聚合物分離而獲得。為了將聚合物分離，例如可藉由蒸汽汽提（steam stripping）等公知的脫溶媒方法及熱處理等乾燥的操作來進行。

【0056】 以所述方式所獲得的本揭示的氫化共軛二烯類聚合物為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的氫化共軛二烯類聚合物，且滿足下述（a）的要件。

（a）當將所述式（3）所表示的結構單元、所述式（4）所表示的結構單元、所述式（5）所表示的結構單元、及所述式（6）所表示的結構單元的構成比分別設為 p、q、r、s 時，滿足下述數式（A）及數式（B）。

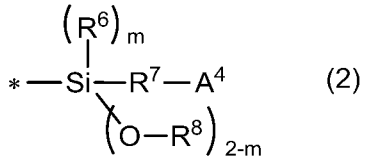
$$(p+q)/(p+q+r+s) \geqq 0.55 \qquad \cdots (A)$$

$$0.91 \leqq (p+r)/(p+q+r+s) \leqq 0.99 \qquad \cdots (B)$$

再者，所述數式（A）表示「源自丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上」，所述數式（B）表示「源自丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下」。

【0057】 本揭示的氫化共軛二烯類聚合物較佳為於該聚合物的末端具有選自由胺基（包含一級胺基、二級胺基及三級胺基）、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、膦基、硫醇基及烴氧基矽烷基所組成的群組中的一種以上的官能基。藉由具有此種官能基，例如在應用於輪胎用途的情況下，可有效地改善二氧化矽等增強填充劑的分散性，且可提高低遲滯損耗特性。再者，聚合物末端中的胺基、膦基及硫醇基例如亦可為由 3 取代的烴基矽烷基等保護者。

【0058】 作為所述氫化共軛二烯類聚合物於末端所具有的較佳的結構，例如可列舉下述式（2）所表示的結構等。



(2)

（式（2）中，$A^4$ 為具有選自由 N、P 及 S 所組成的群組中的一種以上的原子，且與 $R^7$ 鍵結的原子為 N、P 或 S 的官能基；$R^6$ 為烴基，m 為 0～2；$R^7$ 為伸烴基；$R^8$ 為氫原子或烴基；式中，存在多個的 $R^6$ 及 $R^8$ 可分別相同亦可不同；「*」表示結合鍵）

【0059】 於所述式（2）中，關於 $R^6$ 及 $R^8$ 的烴基，可應用所述式（1）中的 $R^3$、$R^4$ 的說明，關於 $R^7$，可應用所述式（1）中的 $R^5$ 的說明。$A^4$ 所具有的 N、P 及 S 的一部分或全部可由烴基矽烷基等保護。$A^4$ 較佳為胺基、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、膦

基或硫醇基。再者，此處的胺基、膦基及硫醇基包含由 3 取代的烴基矽烷基等保護者。

此處，作為 $A^4$ 的具有碳-氮雙鍵的基，可列舉「 $-N=CR^{11}R^{12}$ 」（其中，$R^{11}$ 為氫原子或烴基，$R^{12}$ 為烴基）等。關於 $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 的烴基，可應用所述式（1）中的 $R^3$ 及 $R^4$ 的說明。含氮的雜環基為去除一個含氮的雜環所具有的氫原子而成的基，例如可列舉：1-咪唑基、4,5-二氫-1-咪唑基、1-哌啶基、1-哌嗪基、吡啶基、嗎啉基等。

【0060】 本揭示的氫化共軛二烯類聚合物是對源自 1,3-丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為所述範圍的共軛二烯類聚合物以特定範圍的氫化率進行氫化而成者。根據此種氫化共聚物，藉由進行交聯（硫化），可獲得加工性及耐磨耗性（尤其是於低打滑區域的耐磨耗性）優異的交聯聚合物。

【0061】 ＜聚合物組成物＞

本揭示的聚合物組成物含有所述的氫化共軛二烯類聚合物、及交聯劑。相對於聚合物組成物的總體量，聚合物組成物中的所述氫化共軛二烯類聚合物的含有比例較佳為 20 質量%以上，更佳為 30 質量%以上，進而更佳為 40 質量%以上。作為交聯劑，可列舉硫、鹵化硫、有機過氧化物、醌二肟類、有機多元胺化合物、具有羥甲基的烷基苯酚樹脂等，通常使用硫。相對於聚合物組成物中所含的聚合物成分的合計量 100 質量份，硫的調配量較佳為 0.1 質量份～5 質量份，更佳為 0.5 質量份～3 質量份。

【0062】 本揭示的聚合物組成物除所述氫化共軛二烯類聚合物以外，亦可調配其他橡膠成分。作為所述橡膠成分的種類，並無特別限定，可列舉丁二烯橡膠（BR（Butadiene Rubber）、例如順式-1,4-鍵 90%以上的高順式 BR、含間規-1,2-聚丁二烯（Syndiotactic-1,2-polybutadiene，SPB）的 BR 等）、苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）、天然橡膠（Natural Rubber，NR）、異戊二烯橡膠（Isoprene Rubber，IR）、苯乙烯異戊二烯共聚物橡膠、丁二烯異戊二烯共聚物橡膠等，更佳為 BR、SBR。

【0063】 所述聚合物組成物中，亦可調配碳黑、二氧化矽、黏土、碳酸鈣等各種增強性填充劑作為填料。較佳為碳黑、二氧化矽、或併用碳黑與二氧化矽。相對於聚合物組成物中所含的聚合物成分的總體量 100 質量份，所述聚合物組成物中的二氧化矽及碳黑的合計量較佳為 20 質量份～130 質量份，更佳為 25 質量份～110 質量份。

【0064】 所述聚合物組成物中，除所述成分以外，亦可調配例如抗老化劑、鋅華、硬脂酸、軟化劑、硫、硫化促進劑、矽烷偶合劑、增容劑、硫化助劑、加工助劑、製程油、防焦劑等於輪胎用橡膠組成物中通常使用的各種添加劑。該些的調配比例可於不損及本揭示的效果的範圍內，根據各種成分而適宜選擇。

【0065】 本揭示的聚合物組成物除聚合物成分及交聯劑以外，亦使用開放式混練機（例如輥）、密閉式混練機（例如班布瑞混練機

（banbury mixer））等混練機來對視需要而調配的成分進行混練，於成形加工後進行交聯（硫化），藉此可作為交聯聚合物而應用於各種橡膠製品。具體而言，例如可應用於輪胎胎面（tire tread）、胎面基部（under tread）、構架（carcass）、胎側、胎唇部（bead part）等輪胎用途；襯墊、墊圈（gasket）、密封條（weather strip）、O型圈等密封材；汽車、船舶、飛機、鐵道等各種車輛用的內外包裝表皮材；建築材料；工業機械用或設備用等防振橡膠類；隔板（diaphragm）、輥、散熱器軟管（radiator hose）、空氣軟管（air hose）等各種軟管及軟管套（hose cover）類；動力傳動用帶等帶類；襯裡；防塵罩（dust boot）；醫療用機器材料；護舷材（fender）；電線用絕緣材料；其他工業品等用途。尤其，使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的硫化橡膠的耐磨耗性（尤其是於低打滑區域的耐磨耗性）及濕式抓著性能優異，且可較佳地用作輪胎的胎面及胎側用的材料。

【0066】 輪胎的製造可依據常規方法來進行。例如於製成胎側用的材料的情況下，利用混練機將所述聚合物組成物混合，並依據常規方法將形成為片狀者配置於構架的外側並加以硫化成形，藉此形成胎側橡膠，從而獲得充氣輪胎。

[實施例]

【0067】 以下，基於實施例，對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。再者，實施例、比較例中的「份」及「%」若無特別說明，則為質量基準。另外，將各種物性值的測定方法

示於以下。

【0068】 [鍵結苯乙烯含量（%）]：藉由 500 MHz 的 $^{1}$H-NMR 而求出。

[乙烯基鍵含量（莫耳%）]：藉由 500 MHz 的 $^{1}$H-NMR 而求出聚合物中的 1,2-乙烯基鍵的含量。

[改質前分子量]：根據與使用凝膠滲透層析儀（Gel Permeation Chromatograph，GPC）（HLC-8120GPC（商品名（東曹（Tosoh）公司製造））而獲得的 GPC 曲線的最大波峰的頂點相當的保持時間，利用聚苯乙烯換算而求出。

（GPC 的條件）

管柱：商品名「GMHXL」（東曹公司製造）兩根

管柱溫度：40℃

移動相：四氫呋喃

流速：1.0 ml/min

樣品濃度：10 mg/20 ml

[氫化率（%）]：藉由 500 MHz 的 $^{1}$H-NMR 而求出。

【0069】 ＜氫化共軛二烯類聚合物、聚合物組成物及交聯聚合物＞

[實施例 1]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 A 的製造及評價

於經氮置換的內部容積（internal volume）為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 864 g、

1,3-丁二烯 2272 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（63.94 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.24 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，將反應液設為 80℃以上，並將氫導入至系統內，其後，添加[雙(η5-環戊二烯基)鈦(糠基氧基)氯化物]（亦稱為「[氯化雙(2,4-環戊二烯基)鈦（IV）糠基烷氧化物]」）2.27 g、二乙基氯化鋁 1.01 g、及正丁基鋰 0.90 g，以保持氫壓為 0.7 MPa 以上的方式進行反應。到達至規定的氫累計流量後，將反應液恢復至常溫、常壓，並自反應容器中抽取，從而獲得聚合物溶液。

繼而，於脫溶媒槽的液相溫度：95℃下，藉由進行 2 小時蒸汽汽提（蒸汽溫度：190℃）而進行脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 A。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 A 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

【0070】 （2）交聯聚合物的製造及評價

使用所述所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 A，藉由下述表 3 所示的調配配方而對各成分進行調配，並對其進行混練，藉此製造聚合物組成物。利用以下方法來進行混練。使用帶有溫度控制裝置的磨塑機（plastomill）（容量：250 ml），首先，作為第一階段的混練，於填充率為 72%、轉數為 60 rpm 的條件下，調配氫化

共軛二烯類聚合物、二氧化矽、矽烷偶合劑、硬脂酸、抗老化劑及氧化鋅而進行混練。繼而，作為第二階段的混練，將所述獲得的調配物冷卻至室溫後，調配硫及硫化促進劑而進行混練。將其成型，於 160℃下，利用硫化加壓機（vulcanizing press）而進行規定時間的硫化，從而獲得交聯聚合物。另外，進行以下所示的物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

（孟納黏度）

將硫化前的聚合物組成物設為測定用試樣，依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K6300-1：2013，使用 L 轉子，於預熱 1 分鐘、轉子動作時間為 4 分鐘、溫度為 100℃的條件下進行測定。測定結果以將比較例 1 設為 100 的指數表示，數值越小，則表示加工性越良好。

（耐磨耗性）

將交聯聚合物設為測定用試樣，使用蘭伯恩（Lambourn）型磨耗試驗機（島田技研公司製造），依據 JIS K6264-2：2005，測定室溫（23℃）下的打滑率為 25%的磨耗量。測定結果以將比較例 1 的磨耗量的倒數設為 100 的指數表示，數值越大，則表示耐磨耗性越良好。

（濕式抓著性能）

將硫化橡膠設為測定用試樣，使用動態光譜儀（spectrometer）（美國流變（Rheometrics）公司製造），測定 0℃下的 tanδ。以拉伸動態應變（dynamic strain）為 0.14%、每秒角速度為 100 弧度

（radian）進行測定。測定結果以將比較例 1 設為 100 的指數表示，數值越大，則表示濕式抓著性能越良好。

【0071】 [實施例 2]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 B 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（63.94 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.18 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 1 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 B。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 B 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 B 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0072】 [實施例 3]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 C 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1280 g、1,3-丁二烯 1856 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（62.95 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.08 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 1 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 C。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 C 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 C 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0073】 [實施例 4]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 D 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（27.48 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高

溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加 N,N-二甲基胺基丙基甲基二乙氧基矽烷 4.4 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，將反應液設為 80℃以上，並將氫導入至系統內，其後，添加[雙(η5-環戊二烯基)鈦(糠基氧基)氯化物]2.05 g、二乙基氯化鋁 2.85 g、及正丁基鋰 0.90 g，以保持氫壓為 0.7 MPa 以上的方式進行反應。到達至規定的氫累計流量後，將反應液恢復至常溫、常壓，並自反應容器中抽取，從而獲得聚合物溶液。

其後，進行脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 D。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 D 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 D 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0074】 [實施例 5]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 E 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。

將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（27.48 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加 N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷 6.8 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 4 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 E。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 E 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 E 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0075】 [實施例 6]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 F 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 410 g、苯乙烯 1088 g、1,3-丁二烯 2048 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（27.48 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加 2-甲基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-4,5-二氫-1H-咪唑 5.0 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，藉由與實施例 4 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 F。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 F 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 F 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0076】 [比較例 1]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 P 的製造及評價

除將四氫呋喃的量變更為 76.8 g 以外，藉由與實施例 1 相同的操作而進行聚合反應、氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 P。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 P 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 P 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚

合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0077】 [比較例 2]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 Q 的製造及評價

於經氮置換的內部容積為 50 升的高壓釜反應器中，投入環己烷 25600 g、四氫呋喃 179 g、苯乙烯 960 g、1,3-丁二烯 2176 g。將反應器內含物的溫度調整為 45℃後，添加包含正丁基鋰（69.94 mmol）的環己烷溶液而開始聚合。於隔熱條件下實施聚合，最高溫度達到 85℃。

於聚合轉化率達到 99%的時刻，追加丁二烯 64 g，進而進行 1 分鐘聚合後，添加四氯化矽 2.24 g，並進行 15 分鐘反應。

繼而，除增多氫化反應中的氫累計流量的方面以外，藉由與實施例 1 同樣的操作而進行氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 Q。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 Q 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 Q 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0078】 [比較例 3]

（1）氫化共軛二烯類聚合物 R 的製造及評價

除減少氫化反應中的氫累計流量的方面以外，藉由與實施例 2 同樣的操作而進行聚合反應、氫化反應及脫溶媒，並藉由利用經調溫至 110℃的熱輥進行乾燥而獲得氫化共軛二烯類聚合物 R。將所獲得的氫化共軛二烯類聚合物 R 的聚合配方示於下述表 1 中，將各種物性值等示於下述表 2 中。

（2）交聯聚合物的製造及評價

除代替氫化共軛二烯類聚合物 A 而使用氫化共軛二烯類聚合物 R 的方面以外，與實施例 1 同樣地製造聚合物組成物及交聯聚合物。另外，關於所獲得的交聯聚合物，與實施例 1 同樣地進行物性評價。測定結果示於下述表 2 中。

【0079】 [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 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| （氫化）共軛二烯類聚合物的種類 | A | B | C | D | E | F | P | Q | R |
| 聚合配方 | | | | | | | | | |
| 溶媒 | | | | | | | | | |
| ：環己烷 （g） | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 | 25600 |
| 乙烯基含量調整劑 | | | | | | | | | |
| ：四氫呋喃 （g） | 410 | 410 | 410 | 410 | 410 | 410 | 76.8 | 179 | 410 |
| 聚合單體 | | | | | | | | | |
| ：苯乙烯 （g） | 864 | 1088 | 1280 | 1088 | 1088 | 1088 | 864 | 960 | 1088 |
| ：丁二烯 （g） | 2272 | 2048 | 1856 | 2048 | 2048 | 2048 | 2272 | 2176 | 2048 |
| ：追加丁二烯 （g） | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 | 64 |
| 聚合起始劑 | | | | | | | | | |
| ：正丁基鋰 （mmol） | 63.94 | 63.94 | 62.95 | 27.48 | 27.48 | 27.48 | 63.94 | 69.94 | 63.94 |
| 偶合劑 | | | | | | | | | |
| ：四氯化矽 （g） | 2.24 | 2.18 | 2.08 | - | - | - | 2.24 | 2.24 | 2.18 |
| 胺系改質劑 | | | | | | | | | |
| ：N-Si-1 *1 （g） | - | - | - | 4.4 | - | - | - | - | - |
| ：N-Si-2 *2 （g） | - | - | - | - | 6.8 | - | - | - | - |
| ：N-Si-3 *3 （g） | - | - | - | - | - | 5.0 | - | - | - |

*1：N,N-二甲基胺基丙基甲基二乙氧基矽烷

*2：N,N-雙(三甲基矽烷基)胺基丙基甲基二乙氧基矽烷

*3：2-甲基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-4,5-二氫-1H-咪唑

【0080】 [表 2]

| | 實施例 | | | | | | 比較例 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| 鍵結苯乙烯含量（wt%） | 27 | 34 | 40 | 33 | 34 | 33 | 27 | 30 | 34 |
| 乙烯基鍵含量（莫耳%） | 57 | 58 | 60 | 56 | 59 | 58 | 33 | 49 | 58 |
| 氫化率（%） | 91 | 95 | 96 | 93 | 96 | 94 | 98 | 95 | 80 |
| 1st 波峰重量平均分子量（$\times 10^4$） | 10 | 10 | 10 | 23 | 25 | 24 | 10 | 10 | 10 |
| Comp'd MV（指數） | 62 | 78 | 85 | 76 | 85 | 86 | 100 | 90 | 76 |
| 低打滑率耐磨耗性（指數） | 112 | 107 | 104 | 111 | 116 | 115 | 100 | 105 | 98 |
| 濕式抓著性能（指數） | 115 | 124 | 134 | 134 | 140 | 142 | 100 | 115 | 111 |

【0081】 [表 3]

| 調配配方（phr） | |
|---|---|
| （氫化）共軛二烯類聚合物 | 100 |
| 二氧化矽 *1） | 45 |
| 矽烷偶合劑 *2） | 3.6 |
| 硬脂酸 | 2.0 |
| 抗老化劑 *3） | 1.0 |
| 氧化鋅 | 3.0 |
| 硫化促進劑 CZ *4） | 1.8 |
| 硫化促進劑 D *5） | 1.5 |
| 硫 | 1.5 |

*1）索爾維（Solvay）公司製造的澤奧西路（ZEOSIL）1165MP
*2）贏創（Evonik）公司製造的 Si75
*3）大內新興化學工業公司製造的諾庫拉庫（Nocrac）810NA
*4）大內新興化學工業公司製造的諾庫塞拉（Nocceler）CZ
*5）大內新興化學工業公司製造的諾庫塞拉（Nocceler）D

【0082】 根據表 2 明確得知，使用本揭示的氫化共軛二烯類聚合物而獲得的交聯聚合物的加工性及耐磨耗性以平衡性良好的方式得到改良，本揭示的氫化共軛二烯類聚合物是將源自丁二烯的結

構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自丁二烯的結構單元的氫化率為 91%～99%。另外，關於濕式抓著性能，亦示出良好的結果。

【符號說明】

【0083】

無

105-9-30

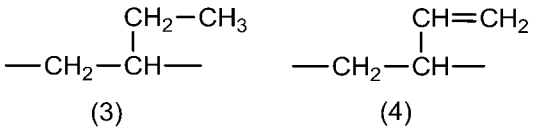
# 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種氫化共軛二烯類聚合物，其具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，且

當將下述式（3）所表示的結構單元、下述式（4）所表示的結構單元、下述式（5）所表示的結構單元、及下述式（6）所表示的結構單元的構成比分別設為 p、q、r、s 時，滿足下述數式（A）及數式（B），

$$(p+q)/(p+q+r+s) \geqq 0.55 \quad \cdots (A)$$

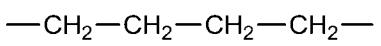
$$0.91 \leqq (p+r)/(p+q+r+s) \leqq 0.99 \quad \cdots (B)$$



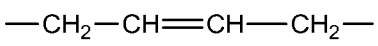
(3)



(4)



(5)



(6)

。

【第 2 項】一種氫化共軛二烯類聚合物，其為具有源自共軛二烯化合物的結構單元、與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元的共軛二烯類聚合物的氫化物，其中，所述共軛二烯化合物包含丁二烯，所述氫化共軛二烯類聚合物是將源自所述丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上的聚合物氫化而成者，且源自所述丁二烯的結構單元的氫化率為 91%以上、99%以下。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氫化共軛二烯

類聚合物，其於所述氫化共軛二烯類聚合物的末端具有選自由胺基、具有碳-氮雙鍵的基、含氮的雜環基、膦基、硫醇基及烴氧基矽烷基所組成的群組中的一種以上的官能基。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氫化共軛二烯類聚合物，其具有包含所述源自共軛二烯化合物的結構單元的嵌段。

【第 5 項】一種氫化共軛二烯類聚合物的製造方法，其包括以源自丁二烯的結構單元的氫化率成為 91%以上、99%以下的方式對共軛二烯類聚合物進行氫化的步驟，所述共軛二烯類聚合物具有源自共軛二烯化合物的結構單元與源自芳香族乙烯基化合物的結構單元，其中，所述共軛二烯化合物包含所述丁二烯，且源自所述丁二烯的結構單元的乙烯基鍵含量為 55 莫耳%以上。

【第 6 項】一種聚合物組成物，其包含：如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的氫化共軛二烯類聚合物或者藉由如申請專利範圍第 5 項所述的製造方法而獲得的氫化共軛二烯類聚合物、與交聯劑。

【第 7 項】一種交聯聚合物，其是使如申請專利範圍第 6 項所述的聚合物組成物交聯而成。

【第 8 項】一種輪胎，其將如申請專利範圍第 7 項所述的交聯聚合物至少用作胎面或胎側的材料。