

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

770786

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97122427

※申請日期：97年06月16日

※IPC分類：C08F 2/36(2006.01)

C08F 8/42(2006.01)

一、發明名稱：

(中) 共軛二烯系聚合物、共軛二烯系聚合物的製造方法及共軛二烯系聚合物組成物

(英) Conjugated diene polymer, method for producing conjugated diene polymer, and conjugated diene polymer composition

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 大嶋真弓

(英) OSHIMA, MAYUMI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

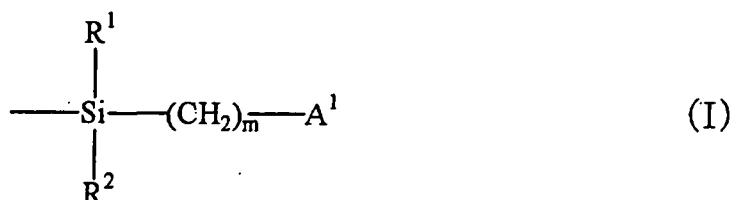
【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/06/22 ; 2007-164927 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：共軛二烯系聚合物、共軛二烯系聚合物的製造方法及共軛二烯系聚合物組成物

提供一種共軛二烯系聚合物，係具有以共軛二烯為基本之單體單位與以下述式(I)表示之基的共軛二烯系聚合物；其特徵為：於藉由凝膠滲透色層分析測定所得之分子量分布曲線中，至少存在下述波峰 H、M 及 L，以分子量分布曲線之全面積作為 100% 時，波峰 H 之總波峰面積為 3~30%，波峰 M 之總波峰面積為 5~45%，波峰 L 之總波峰面積為 40~80%；



[式(I)中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示碳原子數 1~4 之烴基、碳原子數 1~4 之烴氧基、羥基或含有以共軛二烯為基本之單體單位之聚合物鏈， m 表示 0~10 之整數， A^1 表示不帶活性氫之極性官能基]，

波峰 H：波峰頂之分子量較波峰 M 的波峰頂之分子量大之波峰，

波峰 M：以波峰分析法 H 之波峰頂之分子量作為 MH，其係波峰頂之分子量為 $0.6 \times \text{MH} \sim 0.8 \times \text{MH}$ 之波峰，

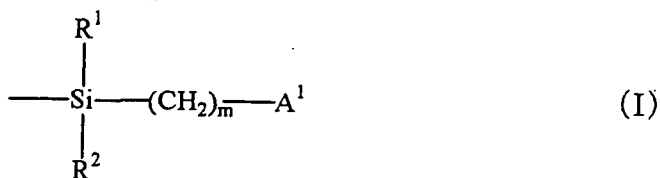
波峰 L：以波峰 H 之波峰頂之分子量作為 MH，其係波峰頂之分子量為 $0.2 \times \text{MH} \sim 0.4 \times \text{MH}$ 之波峰。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

CONJUGATED DIENE POLYMER, METHOD FOR PRODUCING CONJUGATED
DIENE POLYMER, AND CONJUGATED DIENE POLYMER COMPOSITION

A conjugated diene polymer is provided that contains a conjugated diene-based monomer unit and a group represented by Formula (I) below, at least peaks H, M, and L below being present in a molecular weight distribution curve obtained by gel permeation chromatography measurement, and when the total area of the molecular weight distribution curve is 100%, the total peak area of peak H is 3% to 30%, the total peak area of peak M is 5% to 45%, and the total peak area of peak L is 40% to 80%



(in Formula (I), R^1 and R^2 independently denote a hydrocarbon group having 1 to 4 carbon atoms, a hydrocarboxy group having 1 to 4 carbon atoms, a hydroxy group, or a polymer chain containing a conjugated diene-based monomer unit, m denotes an integer of 0 to 10, and A^1 denotes a polar functional group that does not have an active hydrogen)

Peak H: a peak for which the molecular weight at the peak top is higher than the molecular weight at the peak top of peak M

Peak M: a peak for which, when the molecular weight at the peak top of peak H is M_H , the molecular weight at the peak top is $0.6 \times M_H$ to $0.8 \times M_H$

Peak L: a peak for which, when the molecular weight at the peak top of peak H is M_H , the molecular weight at the peak top is $0.2 \times M_H$ to $0.4 \times M_H$.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於共軛二烯系聚合物、共軛二烯系聚合物之製造方法及共軛二烯系聚合物組成物。

【先前技術】

作為汽車輪胎用材料，使用著以聚丁二烯或丁二烯-苯乙烯共聚物等之共軛二烯系聚合物作為橡膠成分，並含有作為補強劑之碳黑及/或二氧化矽等之聚合物組成物。近年來，對於汽車之節約燃料費化的要求日益增強，於汽車輪胎用材料亦要求轉動阻力較小的材料，作為如此之橡膠成分，曾有導入官能基之共軛二烯系聚合物被提出。例如，作為用於橡膠成分之共軛二烯系聚合物，於專利文獻1中曾有以具有二烷基胺基之丙烯醯胺化合物改質之丁二烯-苯乙烯共聚物被提出。又，於專利文獻2、3中曾記載有以具有二烷基胺基之烷氧矽烷化合物改質之丁二烯-苯乙烯共聚物。

[專利文獻1]日本專利特開平1-217047號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭63-186748號公報

[專利文獻3]日本專利特開2005-290355號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

然而，用上述以往之共軛二烯系聚合物作為橡膠成分

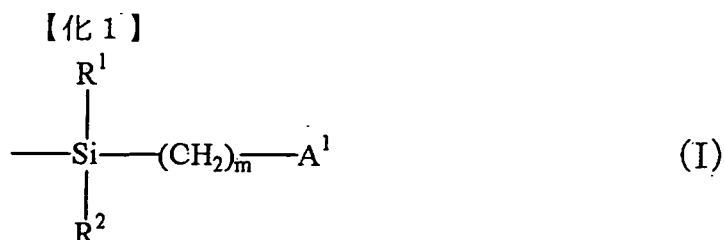
之聚合物組成物，於加工性方面並未能充分滿足。

鑑於此狀況，本發明所欲解決之課題，在於提供可製得有優異的加工性、且節約燃料費特性良好之聚合物組成物所須之共軛二烯系聚合物、該共軛二烯系聚合物之製造方法、及該共軛二烯系聚合物與二氧化矽調配所成之聚合物組成物。

[用以解決課題之手段]

本發明之課題可藉由下述之(1)、(9)及(15)中所記載之手段而得到解決。較佳實施形態之(2)~(8)、(10)~(14)及(16)一併記載如下述。

(1)一種共軛二烯系聚合物，係具有以共軛二烯為基本之單體單位與以下述式(I)表示之基的共軛二烯系聚合物；其特徵為：於藉由凝膠滲透色層分析測定所得之分子量分布曲線中，至少存在下述波峰 H、M 及 L，以分子量分布曲線之全面積作為 100% 時，波峰 H 之總波峰面積為 3~30%，波峰 M 之總波峰面積為 5~45%，波峰 L 之總波峰面積為 40~80%；



[式(I)中，R¹及 R²分別獨立，表示碳原子數 1~4 之烴基、

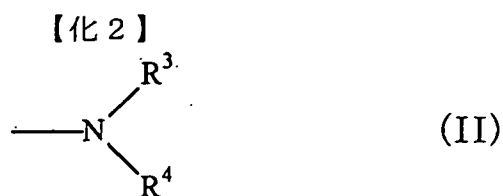
碳原子數 1~4 之烴氧基、羥基或含有以共軛二烯為基本之單體單位之聚合物鏈， m 表示 0~10 之整數， A^1 表示不帶活性氫之極性官能基]，

波峰 H：波峰頂之分子量較波峰 M 的波峰頂之分子量高之波峰，

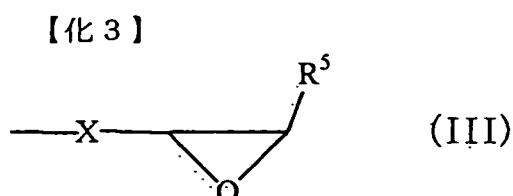
波峰 M：以波峰 H 之波峰頂之分子量作為 MH，其係波峰頂之分子量為 $0.6 \times MH \sim 0.8 \times MH$ 之波峰，

波峰 L：以波峰 H 之波峰頂之分子量作為 MH，其係波峰頂之分子量為 $0.2 \times MH \sim 0.4 \times MH$ 之波峰。

(2) 上述 (1) 所記載之共軛二烯系聚合物，其中，式 (I) 之 A^1 為以下述式 (II) 或 (III) 表示之基，



[式 (II) 中， R^3 及 R^4 分別獨立，表示可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為 1~8 之烴基，或 R^3 及 R^4 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數 2~20 之 2 價烴基]，



[式(III)中，X表示可具有氧原子之碳原子數為1~6之2價烴基，R⁵表示氫或碳原子數1~6之烴基]。

(3)上述(1)或上述(2)所記載之共軛二烯系聚合物，其進而具有以芳香族乙烯為基本之單體單位。

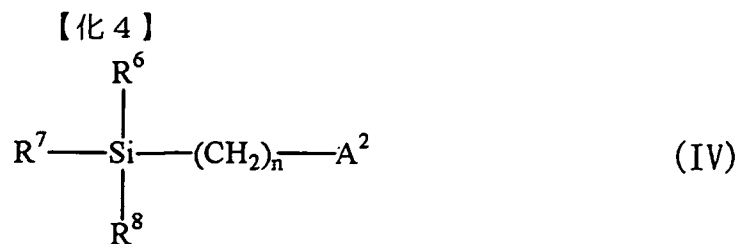
(4)上述(3)所記載之共軛二烯系聚合物，以共軛二烯為基本之單體單位與以芳香族乙烯為基本之單體單位的總量作為100重量%時，以芳香族乙烯為基本之單體單位為10重量%以上、50重量%以下。

(5)上述(1)~上述(4)之任一項所記載之共軛二烯系聚合物，其於以分子量分布曲線之全面積為100%時，前述波峰H之總波峰面積為5%以上、25%以下，前述波峰M之總波峰面積為10%以上、40%以下，前述波峰L之總波峰面積為50%以上、70%以下。

(6)上述(1)~上述(5)之任一項之共軛二烯系聚合物，其依據JIS K6300於100℃下測定之門尼黏度(Mooney viscosity)為10以上、200以下。

(7)上述(1)~上述(6)之任一項之共軛二烯系聚合物，其中，前述共軛二烯系聚合物之乙烯基鍵結量，於以共軛二烯為基本之單體單位的含有量作為100莫耳%時，為10莫耳%以上、70莫耳%以下。

(8)上述(1)~上述(7)之任一項之共軛二烯系聚合物，其中，前述共軛二烯系聚合物，係將用鹼金屬觸媒，於烴溶劑中聚合所得之共軛二烯系聚合物，使其與以式(IV)表示之矽化合物反應所得到之改質共軛二烯系聚合物；



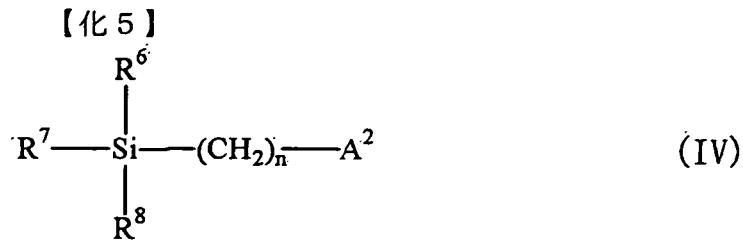
[於式(IV)中， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、或碳原子數1~4之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 之至少1個為碳原子數1~4之烴氧基， n 表示0~10之整數， A^2 表示不帶活性氫之極性官能基]。

(9)一種共軛二烯系聚合物之製造方法，其特徵為，具有下述步驟1、2及3：

(步驟1)：於鹼金屬觸媒存在下，在烴溶劑中，使含有共軛二烯之單體聚合，以製得於末端具有來自該觸媒之鹼金屬的共軛二烯系聚合物之步驟；

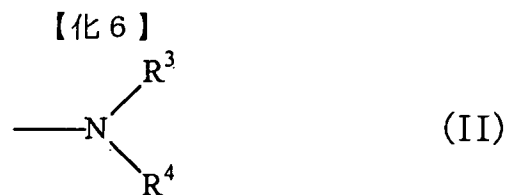
(步驟2)：於步驟1之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，添加、混合入相對於步驟1中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬1莫耳為0.05~0.35莫耳的量之以下述式(IV)表示之矽化合物之步驟；

(步驟3)：於步驟2之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，相對於步驟1中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬1莫耳，使與於步驟2中之添加量的總量成為0.5莫耳以上而添加、混合入以下述式(IV)表示之矽化合物之步驟；

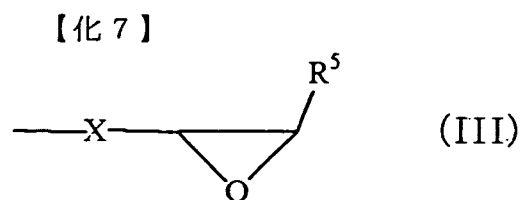


[式 (IV) 中， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數 1~4 之烴基、或碳原子數 1~4 之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 之至少 1 個為碳原子數 1~4 之烴氧基， n 表示 0~10 之整數， A^2 表示不帶活性氫之極性官能基]。

(10) 如上述 (9) 所記載之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，式 (IV) 之 A^2 為以下述式 (II) 或 (III) 表示之基；



[式 (II) 中， R^3 及 R^4 分別獨立，表示亦可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為 1~8 之烴基，或 R^3 及 R^4 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數 2~20 之 2 價烴基]，



[式(III)中，X表示可具有氧原子之碳原子數為1~6之2價烴基， R^5 表示氫或碳原子數1~6之烴基]。

(11)如上述(9)~上述(11)之任一項所記載之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，式(IV)之 R^6 、 R^7 及 R^8 全部為碳原子數1~4之烴氧基。

(12)如上述(9)~上述(11)之任一項所記載之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述鹼金屬觸媒為碳原子數2~20之有機鋰化合物或有機鈉化合物。

(13)如上述(9)~上述(12)之任一項所記載之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述步驟2中之以式(IV)表示之矽化合物的添加量，相對於鹼金屬觸媒之鹼金屬1莫耳為0.1~0.3莫耳，前述步驟3中之以式(IV)表示之矽化合物的添加量，相對於步驟1中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬1莫耳，係使與於步驟2中之添加量的總量為1莫耳以上、5莫耳以下。

(14)如上述(9)~上述(13)之任一項所記載之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述步驟1中之聚合溫度為0~100℃，聚合時間為10分鐘~5小時。

(15)一種共軛二烯系聚合物組成物，其特徵為：係由上述(1)~(8)項中任一項之共軛二烯系聚合物與二氧化矽調配所成。

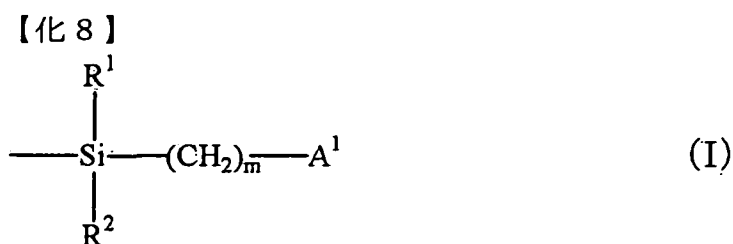
(16)如上述(15)所記載之共軛二烯系聚合物組成物，其中，前述二氧化矽之調配量，相對於含有共軛二烯系聚合物之橡膠成分100重量份，為10~150重量份。

[發明之效果]

藉由本發明可提供一種用以製得即使於使用二氧化矽作為補強劑的情況亦有優異的加工性且節約燃料費性良好之聚合物組成物所須之共軛二烯系聚合物、該共軛二烯系聚合物之製造方法、及由該共軛二烯系聚合物與二氧化矽所調配之聚合物組成物。

【實施方式】

本發明之共軛二烯系聚合物為具有以共軛二烯為基本之單體單位與以下述式(I)表示之基的共軛二烯系聚合物。此處，所謂「以共軛二烯為基本之單體單位」係指來自共軛二烯之單體單位。



[式(I)中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、碳原子數1~4之烴氧基、羥基或含有以共軛二烯為基本之單體單位之聚合物鏈， m 表示0~10之整數， A^1 表示不帶活性氫之極性官能基]。

作為共軛二烯，可舉出：1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等，此

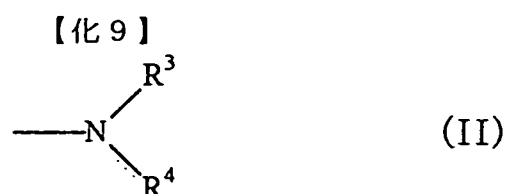
等可使用1種，亦可2種以上併用。就製造上之取得容易性考量，以1,3-丁二烯、異戊二烯為佳。

R^1 及 R^2 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、碳原子數1~4之烴氧基、羥基或含有以共軛二烯為基本之單體單位之聚合物鏈。作為該烴基，以碳原子數1~4之烷基為佳，可舉出：甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基等。作為該烴氧基，以碳數1~4之烷氧基為佳，可舉出：甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、sec-丁氧基、t-丁氧基等。作為此等烴氧基，以甲氧基、乙氧基為佳。作為該含有以共軛二烯為基本之單體單位之聚合物鏈，可舉出：用鹼金屬觸媒作為聚合觸媒，使共軛二烯與必要時所須之其他單體進行單獨聚合或共聚合所成之聚合物鏈。該共軛二烯亦可為2種以上，又，作為其他單體，可舉出：芳香族乙烯、乙烯腈、不飽和羧酸酯等。

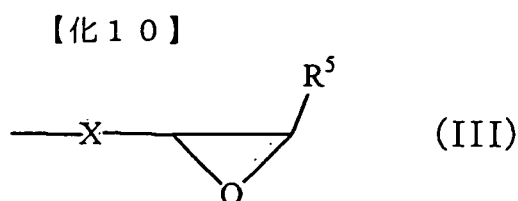
作為 R^1 及 R^2 ，就提高節約燃料費性之觀點考量，以烴氧基為佳，以甲氧基、乙氧基為更佳。

m 表示0~10之整數。就提高節約燃料費性之考量，以3以上為佳，就提高製造時之經濟性考量，以4以下為佳。

A^1 表示不帶活性氫之極性官能基，可舉出：以下述式(II)表示之基、以下述式(III)表示之基等。



[式(II)中， R^3 及 R^4 分別獨立，表示可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為1~8之烴基，或 R^3 及 R^4 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數2~20之2價烴基]，



[式(III)中，X表示可具有氧原子之碳原子數為1~6之2價烴基， R^5 表示氫或碳原子數1~6之烴基]。

式(II)中， R^3 及 R^4 分別獨立，表示可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為1~8之烴基，或 R^3 及 R^4 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數2~20之2價烴基。作為該碳原子數為1~8之烴基，可例示：烷基、芳基、烷氧烷基、三烷基矽烷基。又，本發明中，只要未另作說明，烷基可為直鏈狀、分枝狀或環狀之任一者。作為該烴基，具體而言可舉出：甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、t-丁基、n-戊基、新戊基、異戊基、n-己基、環己基、苯基、甲氧甲基、甲氧乙基、甲氧丙基、甲氧丁基、甲氧戊基、乙氧甲基、乙氧乙基、乙氧丙基、乙氧丁基、乙氧戊基、三甲基矽烷基、t-丁基二甲基矽烷基等。

又，式(II)中，作為鍵結於 R^3 及 R^4 之碳原子數 2~20 之 2 價烴基，可舉出：三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等之亞烷基；氧二乙炔基、氧二丙炔基等之氧亞烷基；以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示之基；以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示之基等之含氮基等。

式(II)中，作為鍵結於 R^3 及 R^4 之碳原子數 2~20 之 2 價烴基，以碳數 2~16 為佳，以碳數 2~10 為更佳，尤以碳數 2~6 為特佳。

式(II)中，作為 R^3 及 R^4 所表示之烴基，以甲基、乙基、*n*-丙基、三甲基矽烷基為佳。又，作為鍵結於 R^3 及 R^4 之 2 價烴基，較佳者為，以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示之基、以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示之基。

式(III)中，X 表示可具有氧原子之碳原子數為 1~6 之 2 價烴基。作為該烴基，可例示：亞烷基、亞烷氧基，可舉出：乙炔基、丙炔基、丁炔基、1-氧乙炔基、1-氧三亞甲基、1-氧四亞甲基等。

作為 X，較佳者為 1-氧三亞甲基。

式(III)中， R^5 表示氫或碳原子數 1~6 之烴基。作為該烴基，可例示：甲基、芳基，可舉出：甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*t*-丁基、*n*-戊基、新戊基、異戊基、*n*-己基、環己基、苯基等。

作為 R^5 ，較佳者為氫或甲基。

作為以式(II)表示之基，可舉出：非環狀胺基、環狀胺基。作為該非環狀胺基，可例示：二甲基胺基、二乙基

胺基、乙基甲基胺基、二(甲氧甲基)胺基、二(甲氧乙基)胺基、二(乙氧甲基)胺基、二(乙氧乙基)胺基、二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基、二(三甲基矽烷基)胺基等。

作為該環狀胺基，可舉出：1-吡咯烷基、哌啶基、1-六亞甲亞胺基、1-七亞甲亞胺基、1-八亞甲亞胺基、1-十亞甲亞胺基、1-十二亞甲亞胺基、1-十四亞甲亞胺基、1-十八亞甲亞胺基等之1-多亞甲亞胺基。又，作為環狀胺基，可舉出：1-咪唑基、4,5-二氫-1-咪唑基、1-咪唑啶基、1-哌嗪基、嗎啉基等。

作為以式(III)表示之基，可舉出：3-環氧丙氧基、3-環氧丙氧丙基等。

作為 A^1 ，就經濟性及取得容易性考量，較佳者為以式(II)表示之基，更佳者為非環狀胺基。

本發明之共軛二烯系聚合物，於以共軛二烯為基本之單體單位(共軛二烯單位)及以式(I)表示之基外，亦可具有以其他單體為基本之單體單位。作為該其他單體，可舉出：芳香族乙烯、乙烯基腈、不飽和羧酸酯等。作為芳香族乙烯，可例示：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、乙烯萘、二乙烯苯、三乙烯苯、二乙烯萘。又，作為乙烯基腈，可例示：丙烯腈等；作為不飽和羧酸酯，可例示：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。此等之中，就取得容易性考量以苯乙烯為佳。

本發明之共軛二烯系聚合物，就提高機械強度之考量，以具有以芳香族乙烯為基本之單體單位(芳香族乙烯單

位)爲佳，作爲芳香族乙烯單位之含有量，於以共軛二烯單位與芳香族乙烯單位作爲100重量%時，以10重量%以上(共軛二烯單位之含有量爲90重量%以下)爲佳，以15重量%以上(共軛二烯單位之含有量爲85重量%以下)爲更佳。又，就節約燃料費性之考量，芳香族乙烯單位之含有量以50重量%以下(共軛二烯單位之含有量爲50重量%以上)爲佳，以45重量%以下(共軛二烯單位之含有量爲55重量%以上)爲更佳。

本發明之共軛二烯系聚合物，爲於藉由凝膠滲透色層分析測定所得分子量分布曲線中至少存在下述波峰 H、M 及 L 之聚合物。

波峰 H：波峰頂之分子量較波峰 M 的波峰頂之分子量大之波峰，

波峰 M：以波峰 H 之波峰頂之分子量作爲 MH，其係波峰頂之分子量爲 $0.6 \times MH \sim 0.8 \times MH$ 之波峰，

波峰 L：以波峰 H 之波峰頂之分子量作爲 MH，其係波峰頂之分子量爲 $0.2 \times MH \sim 0.4 \times MH$ 之波峰。

又，波峰 H，以於分子量分布曲線中爲最高分子量側之波峰爲佳。

前述凝膠滲透色層分析可依據實施例中所記載之條件測定。

又，於以具有後述之步驟 1、2 及 3 之製造方法製造本發明之共軛二烯系聚合物的情況，吾人認爲：波峰 H 所呈現之成分，爲由以後述式 (IV) 表示之矽化合物 1 莫耳量

、與在末端具有來自鹼金屬觸媒之鹼金屬之共軛二烯系聚合物 3 莫耳量所反應得到之聚合物；波峰 M 所呈現之成分，為由以式 (IV) 表示之矽化合物 1 莫耳量、與在末端具有來自鹼金屬觸媒之鹼金屬之共軛二烯系聚合物 2 莫耳量所反應得到之聚合物；波峰 L 所呈現之成分，為由以式 (IV) 表示之矽化合物 1 莫耳量、與在末端具有來自鹼金屬觸媒之鹼金屬之共軛二烯系聚合物 1 莫耳量所反應得到之聚合物，及 / 或在末端具有來自鹼金屬觸媒之鹼金屬之共軛二烯系聚合物與觸媒去活化劑反應得到之聚合物。本發明之共軛二烯系聚合物中，此等之成分比為特定之範圍。

以分子量分布曲線之全面積作為 100%，上述波峰 H 之總波峰面積，就提高加工性之考量宜為 3% 以上，以 5% 以上為佳。又，該波峰面積，就提高節約燃料費性之考量，宜為 30% 以下，以 25% 以下為佳。

又，波峰 H 之波峰頂分子量以 40 萬~100 萬為佳，以 55 萬~85 萬為更佳。波峰 H 之波峰頂之分子量若於前述範圍內，加工性與強度之平衡良好，故為較佳。

以分子量分布曲線之全面積作為 100%，上述波峰 M 之總波峰面積，就提高加工性之考量宜為 5% 以上，以 10% 以上為佳。又，該波峰面積，就提高節約燃料費性之考量，宜為 45% 以下，以 40% 以下為佳。

以分子量分布曲線之全面積作為 100%，上述波峰 L 之總波峰面積，就提高節約燃料費性之考量，宜為 40% 以上，以 50% 以上為佳。又，該波峰面積，就提高加工性之

考量宜為80%以下，以70%以下為佳。

又，於藉由氣體層析測定得到之分子量分布曲線中，於波峰之曲線未降低至基線的情況，亦即，對象波峰與鄰接之波峰重疊的情況，可自於對象波峰之波峰頂與鄰接的波峰之波峰頂之間的曲線之極小點，對基線設置垂線，以該垂線作為對象波峰與鄰接波峰的境界線，求出波峰面積。

本發明之共軛二烯系聚合物之門尼黏度(ML_{1+4})，就提高機械強度之考量，以10以上為佳，以20以上為更佳。又，就提高加工性之考量，以200以下為佳，以150以下為更佳。該門尼黏度(ML_{1+4})係依據 JIS K6300(1994)，於100℃測定。

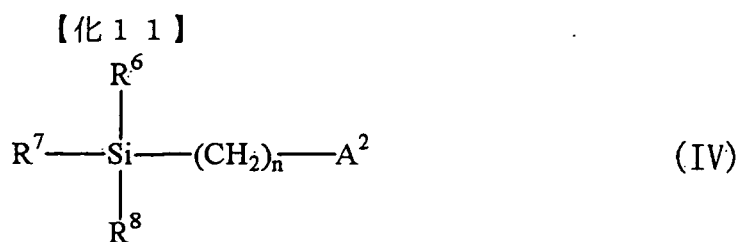
本發明之共軛二烯系聚合物之乙烯基鍵結量，於以共軛二烯單位之含有量作為100莫耳%時，就節約燃料費性之考量，以70莫耳%以下為佳，以60莫耳%以下為更佳。又，就提高輪胎之抓地性能考量，以10莫耳%以上為佳，以15莫耳%以上為更佳。該乙烯基鍵結量可藉由紅外分光分析法，由乙烯基之吸收波峰之 910cm^{-1} 附近的吸收強度求出。

作為本發明之共軛二烯系聚合物之製造方法，可舉出：具有下述步驟1、2及3之製造方法。

(步驟1)：於鹼金屬觸媒存在下，在烴溶劑中，使含有共軛二烯之單體聚合，以製得於末端具有來自該觸媒之鹼金屬的共軛二烯系聚合物之步驟；

(步驟2)：於步驟1之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，添加、混合入相對於步驟1中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬1莫耳為0.05~0.35莫耳的量之以下述式(IV)表示之矽化合物之步驟；

(步驟3)：於步驟2之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，相對於步驟1中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬1莫耳，使與於步驟2中之添加量的總量成為0.5莫耳以上而添加、混合入以下述式(IV)表示之矽化合物之步驟；



[式(IV)中， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、或碳原子數1~4之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 之至少1個為碳原子數1~4之烴氧基， n 表示0~10之整數， A^2 表示不帶活性氫之極性官能基]。

亦即，本發明之共軛二烯系聚合物，較佳者為，於鹼金屬觸媒存在下，使在烴溶劑中聚合所得之共軛二烯系聚合物與以式(IV)表示之矽化合物反應所得之改質共軛二烯系聚合物。

作為於步驟1所用之鹼金屬觸媒，可舉出：鹼金屬、有機鹼金屬化合物、鹼金屬與極性化合物之配位體、具有鹼金屬之低聚物等。作為該鹼金屬，可舉出：鋰、鈉、鉀

、銣、銇等。作為該有機鹼金屬化合物，可舉出：乙基鋰、*n*-丙基鋰、*iso*-丙基鋰、*n*-丁基鋰、*sec*-丁基鋰、*t*-辛基鋰、*n*-癸基鋰、苯基鋰、2-萘基鋰、2-丁基-苯基鋰、4-苯基-丁基鋰、環己基鋰、環戊基鋰、二甲基胺基丙基鋰、二乙基胺基丙基鋰、*t*-丁基二甲基矽氧烷基丙基鋰、*N*-嗎啉基丙基鋰、六亞甲醯亞胺鋰、吡咯鋰、哌啶鋰、七亞甲醯亞胺鋰、十二亞甲醯亞胺、1,4-二鋰-2-丁烯、萘基鈉、聯苯鈉、萘基鉀等。又，作為鹼金屬與極性化合物之配位體，可舉出：鉀-四氫呋喃配位體、鉀-二乙氧基乙烷配位體等，作為具有鹼金屬之低聚物，可舉出： α -甲基苯乙烯四聚物之鈉鹽。此等之中，尤以有機鋰化合物或有機鈉化合物為佳，以碳原子數為2~20之有機鋰化合物或有機鈉化合物為更佳。

步驟1所用之烴溶劑為不會使鹼金屬觸媒失去活性之觸媒，可舉出：脂肪族烴、芳香族烴、脂環族烴等。作為該脂肪族烴，可舉出：丙烷、*n*-丁烷、*iso*-丁烷、*n*-戊烷、*iso*-戊烷、*n*-己烷、丙烯、1-丁烯、*iso*-丁烯、反式-2-丁烯、順式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯等。又，作為芳香族烴，可舉出：苯、甲苯、二甲苯、乙苯；作為脂環族烴，可舉出：環戊烷、環己烷等。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。此等之中，以碳原子數2~12之烴為佳。

於步驟1中，使含有共軛二烯之單體進行聚合，以製造在末端具有來自上述鹼金屬觸媒的鹼金屬之共軛二烯系

聚合物。作為該共軛二烯，可舉出：1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等，此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。其中，就取得容易性考量，以1,3-丁二烯、異戊二烯為佳。

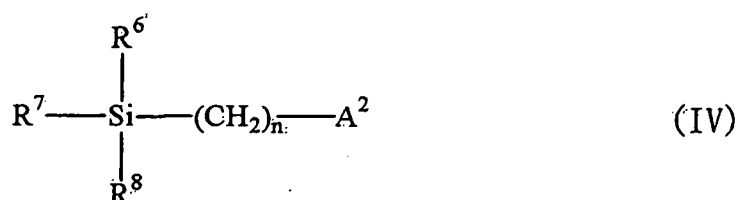
於步驟1中，可單獨用共軛二烯進行聚合，亦可組合共軛二烯與其他單體進行聚合。作為其他單體，可舉出：芳香族乙烯、乙烯腈、不飽和羧酸酯等。作為芳香族乙烯，可例示：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、乙烯萘、二乙烯苯、三乙烯苯、二乙烯萘。又，作為乙烯基腈，可例示：丙烯腈等；作為不飽和羧酸酯，可例示：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。此等之中，就取得容易性考量以苯乙烯為佳。

步驟1之聚合，亦可在用以調整共軛二烯單位之乙烯鍵結量之劑、用以調整共軛二烯系聚合物鏈中之共軛二烯單位與用以調整共軛二烯以外的單體為基本之單體單位的分布之劑(以下總稱為「調整劑」)等存在下進行。作為此等調整劑，可舉出：醚化合物、三級胺、磷化合物等。作為該醚化合物，可舉出：四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二氧六環烷等之環狀醚；二乙醚、二丁醚等之脂肪族單醚；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚等之脂肪族二醚；二苯醚、苯甲醚等之芳香族醚等。作為該三級胺，可舉出：三乙胺、三丙胺、三丁胺、N,N,N',N'-四甲基乙撐二胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶、喹啉等。又，作為該磷化合物，可舉出：三甲

膦、三乙膦、三苯膦等，此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

步驟1之聚合溫度，通常為0~100℃，以35~65℃為佳，聚合時間通常為10分鐘~5小時。

步驟2中，於步驟1之末端具有鹼金屬之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，添加、混合入以下述式(IV)表示之矽化合物，使共軛二烯系聚合物以矽化合物改質。



[式(IV)中， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、或碳原子數1~4之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 之至少1個為碳原子數1~4之烴氧基， n 表示0~10之整數， A^2 表示不帶活性氫之極性官能基]。

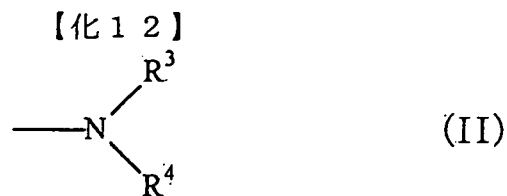
R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、或碳原子數1~4之烴氧基。 R^6 、 R^7 及 R^8 之至少1個為碳原子數1~4之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 以全部為碳原子數1~4之烴氧基為佳。

作為 R^6 、 R^7 及 R^8 之碳原子數1~4之烴基，以烷基為佳，可舉出：甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*t*-丁基。作為此等之烴基，以甲基或乙基為佳。又，作為作為 R^6 、 R^7 及 R^8 之碳原子數1~4之烴氧基，以烷氧基為佳，可舉出：甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基

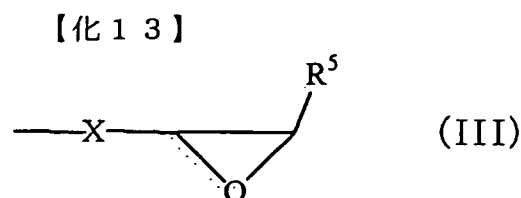
、n-丁氧基、sec-丁氧基、t-丁氧基等。作為此等烴氧基，以甲氧基、乙氧基為佳。

n 表示 0~10 之整數。就提高節約燃料費性考量，以 3 以上為佳，就提高製造時之經濟性考量，以 4 以下為佳。

A² 表示不帶活性氫之極性官能基，可舉出例如：以下述式 (II) 表示之基、以下述式 (III) 表示之基等。



[式 (II) 中，R³ 及 R⁴ 分別獨立，表示可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為 1~8 之烴基，或 R³ 及 R⁴ 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數 2~20 之 2 價烴基]，



[式 (III) 中，X 表示可具有氧原子之碳原子數為 1~6 之 2 價烴基，R⁵ 表示氫或碳原子數 1~6 之烴基]。

式 (IV) 中，於 A² 中，以式 (II) 表示之基、以式 (III) 表示之基、R³、R⁴、R⁵ 及 X 的例示，分別與式 (I) 之 A¹ 中之以式 (II) 表示之基、以式 (III) 表示之基、R³、R⁴、R⁵ 及 X

的例示相同，以式(II)表示之基、以式(III)表示之基、 R^3 、 R^4 、 R^5 及X之較佳之基，分別與於 A^1 中之以式(II)表示之基、以式(III)表示之基、 R^3 、 R^4 、 R^5 及X的較佳之基相同，又， A^2 之較佳之基係與 A^1 之較佳之基相同。

作為以式(IV)表示之矽化合物中，作為 A^2 為以式(II)表示之非環狀胺基的化合物，可舉出：[3-(二甲基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[(3-甲基-3-乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[(3-甲基-3-乙基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]乙基二甲氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]乙基二甲氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]二甲基甲氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]二乙基甲氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]二甲基甲氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]二乙基甲氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]乙基二甲氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]甲基二乙氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]甲基二乙氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]乙基二乙氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]乙基二乙氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]二甲基乙氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]二乙基乙氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]二甲基乙氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]二乙基乙氧基矽烷、[(3-甲基-3-乙基胺基)丙基]甲基二乙

氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]乙基二乙氧基矽烷、

[3-(二甲氧基甲基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二甲氧基乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二甲氧基甲基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二甲氧基乙基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二乙氧基乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二乙氧基甲基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二乙氧基乙基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二乙氧基甲基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、

{3-[二(三甲基矽烷基)胺基]丙基}三甲氧基矽烷、{3-[二(三甲基矽烷基)胺基]丙基}三乙氧基矽烷、{3-[二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基]丙基}三甲氧基矽烷、{3-[二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基]丙基}三乙氧基矽烷、{3-[二(三甲基矽烷基)胺基]丙基}甲基二甲氧基矽烷、{3-[二(三甲基矽烷基)胺基]丙基}甲基二乙氧基矽烷、{3-[二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基]丙基}甲基二甲氧基矽烷、{3-[二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基]丙基}甲基二乙氧基矽烷、{3-[二(三甲基矽烷基)胺基]丙基}二甲基甲氧基矽烷、{3-[二(三甲基矽烷基)胺基]丙基}二甲基乙氧基矽烷、{3-[二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基]丙基}二甲基甲氧基矽烷、{3-[二(t-丁基二甲基矽烷基)胺基]丙基}二甲基乙氧基矽烷、

[3-(乙基甲基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]甲基二甲氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]乙基二甲氧基矽烷、[3-(乙基甲基胺基)丙基]甲基二乙氧基矽烷、[3-(乙基

甲基胺基)丙基]乙基二乙氧基矽烷等。

作為 A^2 為以式 (II) 表示之非環狀胺基的矽化合物，就提高節約燃料費性之考量，較佳者為：[3-(二甲基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、[3-(二甲基胺基)丙基]三乙氧基矽烷、[3-(二乙基胺基)丙基]三乙氧基矽烷。

作為以式 (IV) 表示之矽化合物，作為 A^2 為以式 (II) 表示之環狀胺基的化合物，可舉出：3-嗎啉基丙基三甲氧基矽烷、3-嗎啉基丙基三乙氧基矽烷、3-嗎啉基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-嗎啉基丙基乙基二甲氧基矽烷、3-嗎啉基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-嗎啉基丙基乙基二乙氧基矽烷、3-吡啶基丙基三甲氧基矽烷、3-吡啶基丙基三乙氧基矽烷、3-吡啶基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-吡啶基丙基乙基二甲氧基矽烷、3-吡啶基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-吡啶基丙基乙基二乙氧基矽烷、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-4,5-咪唑、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-咪唑、3-六亞甲亞胺基丙基三甲氧基矽烷、3-六亞甲亞胺基丙基三乙氧基矽烷、3-六亞甲亞胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-六亞甲亞胺基丙基乙基二甲氧基矽烷、3-六亞甲亞胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-六亞甲亞胺基丙基乙基二乙氧基矽烷等。

作為 A^2 為以式 (II) 表示之環狀胺基之矽化合物，就提高節約燃料費性之考量，以 N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-

4,5-二氫咪唑、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑、N-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-4,5-咪唑、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-咪唑為佳。

作為以式(IV)表示之矽化合物中，作為 A^2 為以式(III)表示之基所成之矽化合物，可例示：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基乙基二乙氧基矽烷等。

作為 A^2 為以式(III)表示之矽化合物，就提高節約燃料費性、化合物取得之容易性、提高長期保存安定性之考量，以3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷為佳。

步驟2中之以式(IV)表示之矽化合物之添加量，就使波峰 H 之波峰面積增大之考量，對步驟1中所用的鹼金屬觸媒之鹼金屬 1 莫耳，以 0.05~0.35 莫耳為佳，以 0.1~0.3 莫耳為更佳。

步驟2中之以式(IV)表示之矽化合物的添加速度，通常對烴溶劑之單位體積及單位時間以 5~10,000 毫莫耳/秒/ m^3 為佳。就增大波峰 H 之波峰面積之考量，該添加速度以較低為佳。

步驟2中之以式(IV)表示之矽化合物的添加，通常係於攪拌下的烴溶液中進行。烴溶液之攪拌速度通常為 30~400 ppm。就使波峰 H 之波峰面積增大之考量，該攪拌速度以較低為佳。

步驟 2 中之以式 (IV) 表示之矽化合物的添加時之烴溶液之溫度，通常為 0~100℃。

於步驟 2 中，添加以式 (IV) 表示之矽化合物之後，以加以攪拌後放置為佳。作為攪拌速度，通常為 100rpm 以上，溫度，通常為 35℃ 以上，時間通常為 1 秒~30 分鐘。就使波峰 H 之波峰面積增大之考量，該溫度以較高為佳，該時間以較長為佳。

矽化合物，可使其溶解於四氫呋喃、己烷等之不會使鹼金屬觸媒失去活性的溶劑中作成溶液，再添加至烴溶液中。

步驟 2 之添加矽化合物前之烴溶液中 之共軛二烯系聚合物之濃度通常為 5~30 重量%。就使波峰 L 之總波峰面積增大之考量，該濃度以較低為佳。又，就使波峰 H 之波峰面積增大之考量，該濃度以較高為佳。

步驟 3 中，於步驟 2 所得之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，再添加、混合入以式 (IV) 表示之矽化合物，使共軛二烯系聚合物以矽化合物進行改質。

步驟 3 中之以式 (IV) 表示之矽化合物之添加量，就使波峰 L 之總波峰面積增大之考量，相對於步驟 1 中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬 1 莫耳，其與於步驟 2 中之添加量的總量以成為 0.5 莫耳以上為佳，以 1 莫耳以上為更佳。該添加量，就提高製造時之經濟性之考量，以 10 莫耳% 以下為佳，以 5 莫耳以下為更佳。

步驟 3 中之以式 (IV) 表示之矽化合物之添加速度，通常

對烴溶劑之單位體積及單位時間以 $5\sim 10,000$ 毫莫耳/秒/ m^3 為佳。就增大波峰 L 之總波峰面積之考量，該添加速度以較大為佳，就使波峰 M 之總波峰面積增大之考量，該添加速度以較低為佳。

步驟 3 中以式 (IV) 表示之矽化合物之添加，通常係於攪拌下的烴溶液中進行。烴溶液之攪拌速度通常為 $30\sim 400$ rpm。就使波峰 L 之總波峰面積增大之考量，該攪拌速度以較高為佳，就使波峰 M 之總波峰面積增大之考量，該攪拌速度以較低為佳。

步驟 3 中之以式 (IV) 表示之矽化合物的添加時之烴溶液之溫度，通常為 $0\sim 100^\circ C$ 。

矽化合物，可使其溶解於四氫呋喃、己烷等之不會使鹼金屬觸媒失去活性的溶劑中作成溶液，再添加至烴溶液中。

共軛二烯系聚合物可用公知的回收方法，自(步驟 2)處理後之共軛二烯系聚合物的烴溶液中回收，所述方法為例如：(1)於共軛二烯系聚合物之烴基溶液中添加凝固劑的方法；(2)於共軛二烯系聚合物之烴溶液中添加蒸汽的方法。回收之共軛二烯系聚合物可用帶式乾燥機或擠壓型乾燥機等公知的乾燥機進行乾燥。

本發明之共軛二烯系聚合物可與其他成分調配作成共軛二烯系聚合物使用。作為其他橡膠成分，可舉出以往之苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠、聚丁二烯橡膠、丁二烯-異戊二烯共聚物橡膠、丁基橡膠等。又，亦可舉出：天然橡膠

、乙 烯 丙 烯 共 聚 物 橡 膠 、 乙 烯 - 辛 烯 共 聚 物 橡 膠 等 。 此 等 成 分 可 組 合 2 種 以 上 使 用 。

於 本 發 明 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 中 調 配 其 他 橡 膠 成 分 的 情 況 ， 本 發 明 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 之 調 配 量 ， 就 提 高 節 約 燃 料 費 性 之 考 量 ， 於 以 橡 膠 成 分 之 總 調 配 量 作 為 100 重 量 份 時 ， 以 10 重 量 份 以 上 為 佳 ， 以 20 重 量 份 以 上 為 更 佳 。

又 ， 於 本 發 明 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 中 亦 可 調 配 添 加 劑 等 作 成 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 組 成 物 而 使 用 。 作 為 添 加 劑 ， 可 用 公 知 者 ， 可 例 示 ： 硫 等 之 硫 化 劑 、 噻 唑 系 硫 化 促 進 劑 、 胺 硫 甲 醯 (thiuram) 系 硫 化 促 進 劑 、 次 磺 酸 醯 胺 (sulfenamide) 系 硫 化 促 進 劑 等 之 硫 化 促 進 劑 ； 硬 脂 酸 、 氧 化 鋅 等 之 硫 化 活 化 劑 ； 有 機 過 氧 化 物 ； 二 氧 化 矽 、 碳 黑 等 之 補 強 劑 ； 碳 酸 鈣 、 滑 石 等 之 填 充 劑 ； 矽 烷 偶 合 劑 ； 伸 展 油 ； 加 工 助 劑 ； 老 化 防 止 劑 ； 滑 劑 。

於 使 用 在 本 發 明 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 中 調 配 有 補 強 劑 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 組 成 物 的 情 況 ， 作 為 補 強 劑 以 使 用 二 氧 化 矽 為 佳 。

於 作 成 在 本 發 明 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 中 調 配 有 二 氧 化 矽 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 組 成 物 的 情 況 ， 二 氧 化 矽 之 調 配 量 ， 於 以 橡 膠 成 分 (本 發 明 之 共 軛 二 烯 系 聚 合 物 及 其 他 橡 膠 成 分 之 總 量) 作 為 100 重 量 份 時 ， 通 常 為 10~150 重 量 份 。 又 ， 該 調 配 量 ， 就 提 高 節 約 燃 料 費 性 之 考 量 ， 以 20 重 量 份 以 上 為 佳 ， 以 30 重 量 份 以 上 為 更 佳 。 又 ， 就 提 高 補 強 性 之 考 量 ， 以 120 重 量 份 以 下 為 佳 ， 以 100 重 量 份 以 下 為 更 佳 。

於本發明之共軛二烯系聚合物中調配二氧化矽以外之補強劑的情況，二氧化矽以外之補強劑的調配量，於以補強劑之總調配量作為100重量份時，就提高節約燃料費性之考量，以50重量份以下為佳，以30重量份以下為更佳。又，就提高補強性之考量，以1重量份以上為佳，以3重量份以上為更佳。作為二氧化矽以外之補強劑，以碳黑為佳。

作為於本發明之共軛二烯系聚合物中調配其他的橡膠成分與添加劑以製造共軛二烯系聚合物組成物的方法，可用公知的方法，例如：將各成分以輥或班伯利混合機等公知的混合機器混練的方法。

作為本發明之共軛二烯系聚合物與二氧化矽所調配成之組成物的製造方法，可舉出於上述步驟1、2及3之外，並具有下述步驟4之製造方法。

(步驟4)：將(步驟3)得到之共軛二烯系聚合物與二氧化矽調配之步驟。

於步驟4中，亦可調配其他橡膠成分與其他添加劑。作為步驟4中之調配方法，可用公知的方法，例如：將各成分以輥或班伯利混合機等公知的混合機器混練的方法。

作為步驟4中之混練條件，於調配硫化劑及硫化促進劑以外之添加劑的情況，混練溫度通常為50~200℃，以80~190℃為佳，混練時間通常為30秒~30分鐘，以1分鐘~30分鐘為佳。於調配硫化劑、硫化促進劑的情況，混練溫度通常為100℃以下，以室溫~80℃為佳。又，調配硫化

劑、硫化促進劑之組成物，通常可用加壓硫化等之硫化處理。作為硫化溫度，通常為120~200℃，以140~180℃為佳。

於步驟4中之步驟3中所得之共軛二烯系聚合物之調配量、二氧化矽之調配量、調配其他聚合物成分之調配量、二氧化矽以外的填充劑之調配量，以上述之調配量為佳。

本發明之共軛二烯系聚合物、共軛二烯系聚合物組成物具有優異之加工性。且節約燃料費性良好。並且抓地性、耐磨性、強度等亦良好。

本發明之共軛二烯系聚合物、共軛二烯系聚合物組成物，可較佳地適用於輪胎、鞋底、地板材、防震材等，尤其可較佳地適用於輪胎。

[實施例]

以下，藉由實施例就本發明做說明。

物性測定係以下述方法施行。

1.門尼黏度(ML₁₊₄)

依照 JIS K6300(1994)於100℃下測定。

2.乙烯基含量(單位：莫耳%)

藉由紅外分光分析法，由乙烯基的吸收波峰之910cm⁻¹附近之吸收強度求出。

3.苯乙烯單位之含量(單位：重量%)

依照 JIS K6383(1995)求出折射率。

4.分子量分布曲線

用凝膠滲透色層分析(GPC)法，藉由下述條件(1)~(8)進行測定：

- (1)裝置：東曹公司製 HLC-8020
- (2)分離管柱：東曹公司製 GMH-XL(2支直排)
- (3)測定溫度：40℃
- (4)載體：四氫呋喃
- (5)流量：0.6mL/分鐘
- (6)注入量：5 μ L
- (7)偵測器：微差折射
- (8)分子量標準：標準聚苯乙烯

5.節約燃料費性

將聚合物100重量份、二氧化矽(Degussa 公司製，商品名：Ultrasil VN3-G)78.4重量份、矽烷偶合劑(Degussa 公司製，商品名：Si69)6.4重量份、碳黑6.4重量份、伸展油(共同石油公司製，商品名：X-140)47.6重量份、老化防止劑(住友化學公司製，商品名：安吉建3C)1.5重量份、硬脂酸2重量份、鋅氧粉2重量份、蠟(大內新興化學工業公司製，商品名：桑諾克 N)1.5重量份、硫1.4重量份、硫化促進劑(住友化學公司製，商品名：Soxinol CZ、Soxinol D 各1重量份)2重量份進行混練，調製成組成物。將得到之組成物以2輥成形為片材，將該片材於160℃加熱45分鐘進行硫化，作成爲硫化之片材。

使用黏彈性測定裝置(上島製作所製)，於變形1%及頻率10Hz 之條件下測定硫化之片材於溫度70℃之損失正切

($\tan \delta (70^\circ\text{C})$)。此值愈小，節約燃料費性愈優異。

6.加工性

將聚合物 100 重量份、二氧化矽 (Degussa 公司製，商品名：Ultrasil VN3-G) 78.4 重量份、矽烷偶合劑 (Degussa 公司製，商品名：Si69) 6.4 重量份、碳黑 6.4 重量份、伸展油 (共同石油公司製，商品名：X-140) 47.6 重量份、老化防止劑 (住友化學公司製，商品名：安吉建 3C) 1.5 重量份、硬脂酸 2 重量份，用 Laboplast mill 混練，再添加鋅氧粉 2 重量份、蠟 (大內新興化學工業公司製，商品名：桑諾克 N) 1.5 重量份進行混練，調製成組成物。將得到之組成物以 2 輥 (輥間距 2.5 mm，輥徑 10 吋) 成形為片材。

對得到之片材的端部之外觀進行觀察，依據下述基準進行評價。數字愈大加工性愈優異。

5：凹凸非常少，有 10 cm 以上之平滑的部分。

4：凹凸少，有 7 cm 以上之平滑的部分。

3：有凹凸，有 5 cm 以上之平滑的部分。

2：凹凸多，但有 3 cm 以上之平滑的部分。

1：凹凸多，未能觀察到平滑的部分。

(實施例 1)

將內容積 20 L 之不鏽鋼製聚合反應器洗淨、乾燥，以乾燥氮氣取代後，放入己烷 (比重 0.68g/cm^3) 10.2 kg、1,3-丁二烯 461 g、苯乙烯 259 g、四氫呋喃 6.1 ml、乙二醇二乙醚 3.3 ml。然後，放入 n-丁基鋰 13.7 毫莫耳之 n-己烷溶液

，調整聚合反應器內之溫度成 65℃，將 1,3-丁二烯與苯乙烯供給到聚合反應器中，進行聚合 3 小時，得到聚合物溶液。於 3 小時的聚合中，1,3-丁二烯之供給量為 691g，苯乙烯之供給量為 389g。

將得到之聚合物溶液以 130rpm 之攪拌速度攪拌，以 1 秒的時間將 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 2.4 毫莫耳溶解於己烷 10ml 之溶液添加至聚合物溶液中，將聚合物溶液攪拌 15 分鐘。

然後，將得到之聚合物溶液以 130rpm 之攪拌速度攪拌，以 1 秒的時間將 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 9.6 毫莫耳溶解於己烷 10ml 之溶液添加至聚合物溶液中，將聚合物溶液攪拌 60 分鐘。於聚合物溶液中加入甲醇 10ml，再對聚合物溶液攪拌 5 分鐘。

於聚合物溶液中加入 2-t-丁基-6-(3-t-丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化學製，商品名：Sumilizer GM)8g、季戊四醇四(3-月桂基丙酸酯)(住友化學製，商品名：Sumilizer TP-D)4g，然後，使聚合物溶液於常溫下蒸發 24 小時，再於 55℃ 減壓乾燥 12 小時，得到聚合物。聚合物之物性及使用聚合物的組成物之物性之測定結果示於表 1。

又，於圖 1 中表示實施例 1 中得到之聚合物的凝膠滲透色層分析測定結果。

(實施例 2)

除了將 n-丁基鋰之放入量 13.7 毫莫耳改爲 15.5 毫莫耳，將 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 2.4 毫莫耳溶解於己烷 10ml 之溶液改爲 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 2.7 毫莫耳溶解於己烷 10ml 之溶液，將 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 9.6 毫莫耳溶解於己烷 10ml 之溶液改爲 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 10.7 毫莫耳溶解於己烷 10ml 之溶液，除此之外，係與實施例 1 同樣地進行。將使用得到的聚合物之物性及使用聚合物的組成物之物性的測定結果示於表 1。

又，於圖 2 中表示實施例 2 中得到之聚合物的凝膠滲透色層分析測定結果。

(比較例)

將內容積 20L 之不鏽鋼製聚合反應器洗淨、乾燥，以乾燥氮氣取代後，對其添加 1,3-丁二烯 1404g、苯乙烯 396g、四氫呋喃 122g、己烷 10.2kg 及 n-丁基鋰 (n-己烷溶液) 11.0 毫莫耳，於攪拌下於 65℃ 進行聚合 3 小時，得到聚合混合物。

對聚合混合物添加 [3-(二乙基胺基)丙基]三甲氧基矽烷 11.0 毫莫耳，於攪拌下使其反應 60 分鐘後，加入甲醇 10ml，再攪拌 5 分鐘，得到反應混合物。

將反應混合物取出，對其加入 2,6-二-t-丁基 p-甲苯酚 (住友化學製，商品名：Sumilizer BHT) 10g，使己烷之大部分蒸發後，於 55℃ 下進行 12 小時減壓乾燥，得到聚合物

。得到之聚合物之物性及使用聚合物的組成物之物性之測定結果示於表 1。

又，於圖 3 中表示比較例 1 中得到之聚合物的凝膠滲透色層分析測定結果。

[表 1]

		實施例1	實施例2	比較例
聚合物				
門尼黏度	-	69	55	59
乙烯基含量	%	50	50	58
苯乙烯單位之含量	重量%	36	35	23
分子量分布曲線				
波峰頂數	-	4	4	2
波峰頂分子量 (波峰面積)	萬 (%)	61.1 (15)	52.4 (18)	56 (22)
波峰頂分子量 (波峰面積)	萬 (%)	39.5 (27)	34.2 (26)	22 (78)
波峰頂分子量 (波峰面積)	萬 (%)	15.4,21.6 (58)	13.5,18.9 (57)	-
組成物				
節約燃料費性($\tan \delta (70^\circ\text{C})$)	-	0.142	0.143	-
加工性	-	4	4	2

如上述表 1 所示般，可知滿足本發明之要件之聚合物具有優異的加工性。相對於此，波峰數為 2 個且未能滿足本發明之要件的比較例之聚合物，其加工性差。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示實施例 1 中得到之聚合物的凝膠滲透色層分析

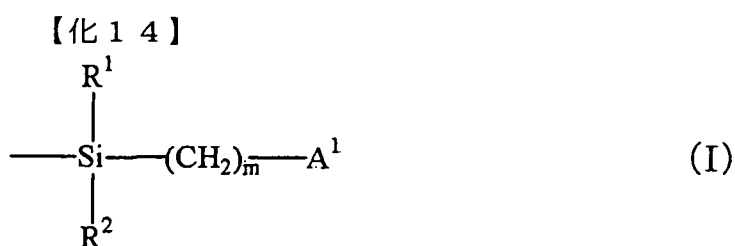
測定結果。

圖 2 表示實施例 2 中得到之聚合物的凝膠滲透色層分析測定結果。

圖 3 表示比較例 1 中得到之聚合物的凝膠滲透色層分析測定結果。

十、申請專利範圍

1. 一種共軛二烯系聚合物，係具有以共軛二烯為基本之單體單位與以下述式 (I) 表示之基的共軛二烯系聚合物；其特徵為：於藉由凝膠滲透色層分析測定所得之分子量分布曲線中，至少存在下述波峰 H、M 及 L，以分子量分布曲線之全面積作為 100% 時，波峰 H 之總波峰面積為 3~30%，波峰 M 之總波峰面積為 5~45%，波峰 L 之總波峰面積為 40~80%；



[式 (I) 中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示碳原子數 1~4 之烴基、碳原子數 1~4 之烴氧基、羥基或含有以共軛二烯為基本之單體單位之聚合物鏈， m 表示 0~10 之整數， A^1 表示不帶活性氫之極性官能基]，

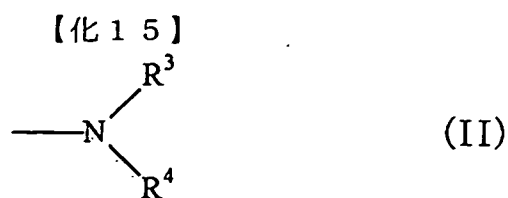
波峰 H：波峰頂之分子量較波峰 M 的波峰頂之分子量大之波峰，

波峰 M：以波峰 H 之波峰頂之分子量作為 MH ，其係波峰頂之分子量為 $0.6 \times \text{MH} \sim 0.8 \times \text{MH}$ 之波峰，

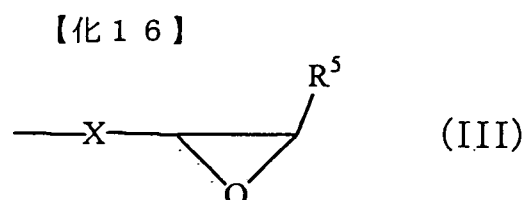
波峰 L：以波峰 H 之波峰頂之分子量作為 MH ，其係波峰頂之分子量為 $0.2 \times \text{MH} \sim 0.4 \times \text{MH}$ 之波峰。

2. 如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物，其中

式 (I) 之 A^1 為以下述式 (II) 或 (III) 表示之基，



[式 (II) 中， R^3 及 R^4 分別獨立，表示可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為 1~8 之烴基，或 R^3 及 R^4 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數 2~20 之 2 價烴基]，



[式 (III) 中，X 表示可具有氧原子之碳原子數為 1~6 之 2 價烴基， R^5 表示氫或碳原子數 1~6 之烴基]。

3. 如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物，其中，進而具有以芳香族乙烯為基本之單體單位。

4. 如申請專利範圍第 3 項之共軛二烯系聚合物，其中，以共軛二烯為基本之單體單位與以芳香族乙烯為基本之單體單位的總量作為 100 重量 % 時，以芳香族乙烯為基本之單體單位為 10 重量 % 以上、50 重量 % 以下。

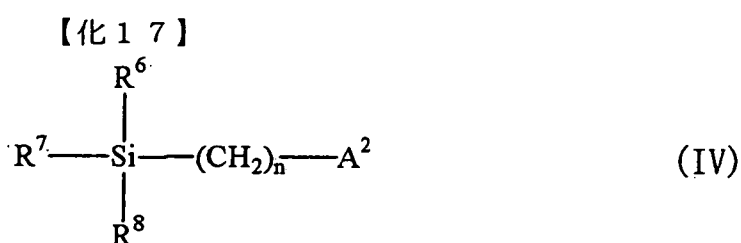
5. 如申請專利範圍第 1 項之共軛二烯系聚合物，其中，以分子量分布曲線之全面積為 100 % 時，前述波峰 H 之

總波峰面積為5%以上、25%以下，前述波峰 M 之總波峰面積為10%以上、40%以下，前述波峰 L 之總波峰面積為50%以上、70%以下。

6.如申請專利範圍第1項之共軛二烯系聚合物，其中，依據 JIS K6300於100℃下測定之門尼黏度(Mooney viscosity)為10以上、200以下。

7.如申請專利範圍第1項之共軛二烯系聚合物，其中，前述共軛二烯系聚合物之乙烯基鍵結量，於以共軛二烯為基本之單體單位的含有量作為100莫耳%時，為10莫耳%以上、70莫耳%以下。

8.如申請專利範圍第1項之共軛二烯系聚合物，其中，前述共軛二烯系聚合物，係將用鹼金屬觸媒，於烴溶劑中聚合所得之共軛二烯系聚合物，使其與以式(IV)表示之矽化合物反應所得到之改質共軛二烯系聚合物；



[於式(IV)中， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數1~4之烴基、或碳原子數1~4之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 之至少1個為碳原子數1~4之烴氧基， n 表示0~10之整數， A^2 表示不帶活性氫之極性官能基]。

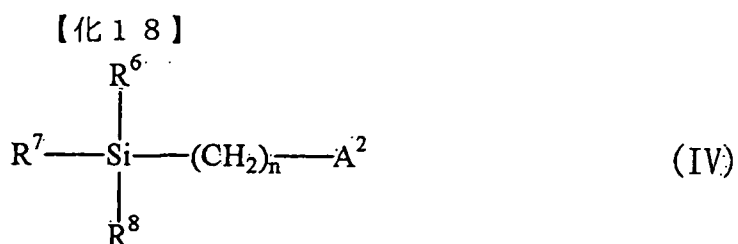
9.一種共軛二烯系聚合物之製造方法，其特徵為，具

有下述步驟 1、2 及 3：

(步驟 1)：於鹼金屬觸媒存在下，在烴溶劑中，使含有共軛二烯之單體聚合，以製得於末端具有來自該觸媒之鹼金屬的共軛二烯系聚合物之步驟；

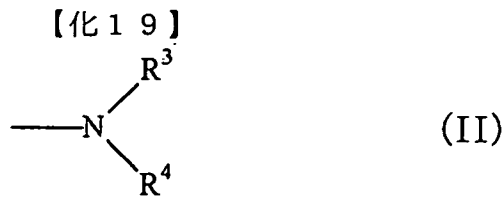
(步驟 2)：於步驟 1 之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，添加、混合入相對於步驟 1 中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬 1 莫耳為 0.05~0.35 莫耳的量之以下述式 (IV) 表示之矽化合物之步驟；

(步驟 3)：於步驟 2 之共軛二烯系聚合物的烴溶液中，相對於步驟 1 中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬 1 莫耳，使與於步驟 2 中之添加量的總量成為 0.5 莫耳以上而添加、混合入以下述式 (IV) 表示之矽化合物之步驟；

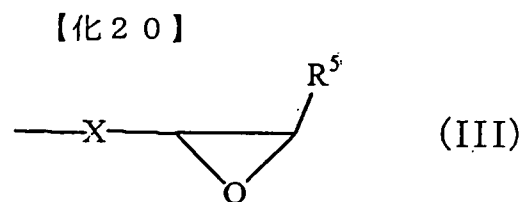


[於式 (IV) 中， R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立，表示碳原子數 1~4 之烴基、或碳原子數 1~4 之烴氧基， R^6 、 R^7 及 R^8 之至少 1 個為碳原子數 1~4 之烴氧基， n 表示 0~10 之整數， A^2 表示不帶活性氫之極性官能基]。

10. 如申請專利範圍第 9 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，式 (IV) 之 A^2 為以下述式 (II) 或 (III) 表示之基；



[式 (II) 中， R^3 及 R^4 分別獨立，表示亦可具有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數為 1~8 之烴基，或 R^3 及 R^4 可為相鍵結並可有氮原子、氧原子或矽原子之碳原子數 2~20 之 2 價烴基]，



[式 (III) 中，X 表示亦可具有氧原子之碳原子數為 1~6 之 2 價烴基， R^5 表示氫或碳原子數 1~6 之烴基]。

11. 如申請專利範圍第 9 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，式 (IV) 之 R^6 、 R^7 及 R^8 全部為碳原子數 1~4 之烴氧基。

12. 如申請專利範圍第 9 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述鹼金屬觸媒為碳原子數 2~20 之有機鋰化合物或有機鈉化合物。

13. 如申請專利範圍第 9 項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述步驟 2 中之以式 (IV) 表示之矽化合物的添加量，相對於鹼金屬觸媒之鹼金屬 1 莫耳為 0.1~0.3 莫耳

，前述步驟3中之以式(IV)表示之矽化合物的添加量，相對於步驟1中所用之鹼金屬觸媒的鹼金屬1莫耳，係使與於步驟2中之添加量的總量為1莫耳以上、5莫耳以下。

14.如申請專利範圍第9~13項中任一項之共軛二烯系聚合物之製造方法，其中，前述步驟1中之聚合溫度為0~100℃，聚合時間為10分鐘~5小時。

15.一種共軛二烯系聚合物組成物，其特徵為：係由申請專利範圍第1~8項中任一項之共軛二烯系聚合物與二氧化矽調配所成。

16.如申請專利範圍第15項之共軛二烯系聚合物組成物，其中，前述二氧化矽之調配量，相對於含有共軛二烯系聚合物之橡膠成分100重量份，為10~150重量份。

圖1

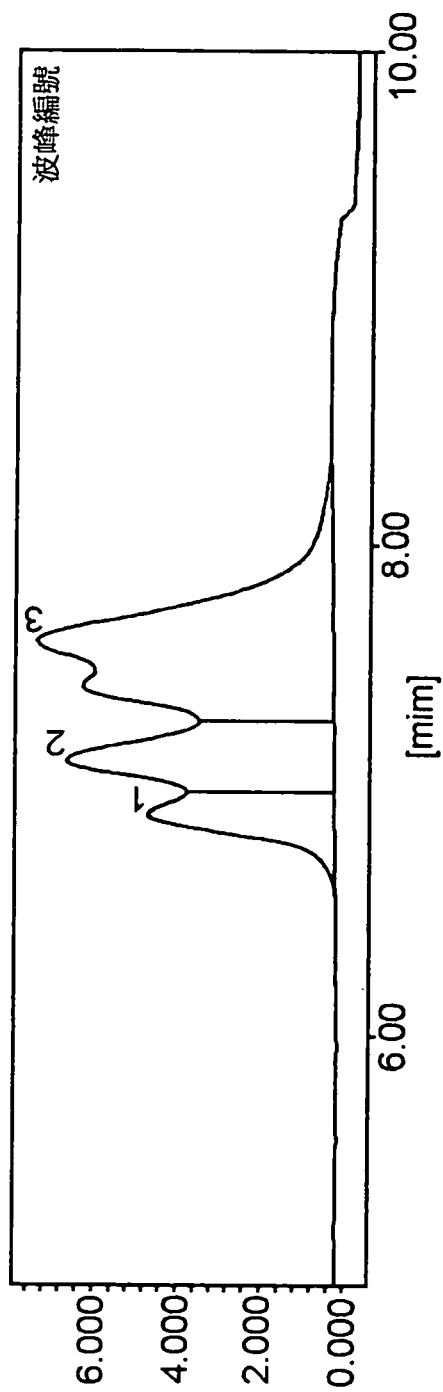


圖2

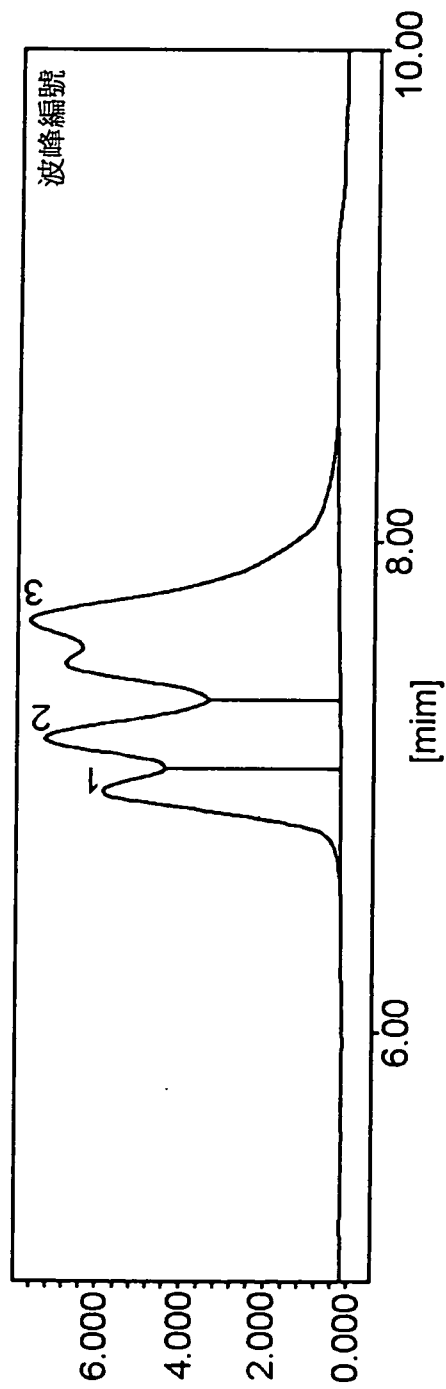


圖 3

