



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I483980 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：098126482

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl. : *C08K5/55 (2006.01)* *C08K5/56 (2006.01)*
C08K5/06 (2006.01) *C08L25/10 (2006.01)*
B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/05 美國 61/086,287
 2008/08/05 美國 61/086,264

(71)申請人：普利司通股份有限公司 (日本) BRIDGESTONE CORPORATION (JP)
 日本

(72)發明人：霍根 泰倫斯 M HOGAN, TERRENCE E. (US)；麥考利 凱文 MCCAULEY, KEVIN (US)；歐薩克 希貝斯羅 OWCZARCZYK, ZBYSLAW (US)；藍道爾 艾米 RANDALL, AMY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1839180A

CN 1984949A

CN 101068791A

審查人員：李志清

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

改善聚合物之冷流阻力之方法

METHOD TO IMPROVE COLD FLOW RESISTANCE OF POLYMERS

(57)摘要

本發明提供一種藉由引入聚合物以及以下之組合或反應產物來降低目標聚合組合物之冷流的方法：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮與(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

A method for reducing the cold flow of a polymeric composition of matter by introducing polymer with the combination or reaction product of (i) an acetal or ketal of an alditol and (ii)(a) a hydrocarbylated boric acid, (b) an organoaluminum compound, or (c) both a hydrocarbylated boric acid and an organoaluminum compound.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98126482 CBK 5/5 (2006.01)

※ 申請日：98.8.5 ※IPC 分類：CBK 5/5 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) CBK 5/5 (2006.01)

改善聚合物之冷流阻力之方法 CBK 25/0 (2006.01)

METHOD TO IMPROVE COLD FLOW RESISTANCE OF POLYMERS

二、中文發明摘要：

B60C 5/0 (2006.01)

本發明提供一種藉由引入聚合物以及以下之組合或反應產物來降低目標聚合組合物之冷流的方法：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮與(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

三、英文發明摘要：

A method for reducing the cold flow of a polymeric composition of matter by introducing polymer with the combination or reaction product of (i) an acetal or ketal of an alditol and (ii)(a) a hydrocarbylated boric acid, (b) an organoaluminum compound, or (c) both a hydrocarbylated boric acid and an organoaluminum compound.

四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明之一或多個實施例係關於降低聚合物之冷流之方法。

本申請案主張兩者皆於2008年8月5日申請之美國臨時申請案第61/086,264號及第61/086,287號之權利，該等申請案以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

諸如直鏈聚二烯之某些聚合物會在標準條件下展現冷流。換言之，聚合物在其自身重量下流動導致在試圖運輸或儲存該等聚合物時出現問題。因此，需要藉由改善聚合物之冷流阻力以防止冷流發生。

此項技術中所用的一種解決方案包括將聚合物偶合。舉例而言，已將直鏈聚二烯(諸如藉由陰離子聚合或配位催化所產生之彼等聚二烯)與偶合劑偶合。儘管偶合劑可用以改善冷流阻力，但其無法始終用以提供所要輪胎特性。

舉例而言，在製造輪胎(尤其輪胎面)之技術中，宜使用官能化聚合物來改善特性，諸如減少滯後損耗。該等官能化聚合物通常藉由以官能化劑在聚合物鏈之末端賦予官能基來終止活性聚合物鏈而製備。咸信該等官能基與橡膠混合物中之填充劑粒子相互作用且藉此賦予所要滯後損耗之降低。

不幸地是，用以終止聚合物且對輪胎提供有利特性之官能化劑並不始終用以對聚合物提供冷流阻力。此外，偶合

劑之使用限制了可能併入用以改善輪胎特性之鏈端官能化劑之量。

因為需要官能化聚合物，且實際上對具有高度官能性之官能化聚合物存在需要，故使用與官能化劑競爭之偶合劑可能不利於此目的。因此對藉由除偶合反應之外之方式來改善冷流阻力存在需要。

【發明內容】

本發明之一或多個實施例提供一種降低目標聚合組合物之冷流的方法，該方法包含引入聚合物以及以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

其他實施例提供一種包括以下之組合或反應產物之聚合物凝滯物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

其他實施例提供一種目標組合物，其包含聚合物及以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

其他實施例提供一種方法，其包含：引入烴基化硼酸與醛糖醇之縮醛或縮酮以形成反應產物；將該反應產物引入聚合物凝滯物中；且自聚合物凝滯物分離固體。

其他實施例提供一種方法，其包含：引入有機鋁化合物

與醛糖醇之縮醛或縮酮以形成反應產物；將該反應產物引入聚合物凝滯物中；且自聚合物凝滯物分離固體。

其他實施例提供一種目標組合物，其包含聚合物及煙基酞酸山梨醇酯或煙基酞酸木糖醇酯。

【實施方式】

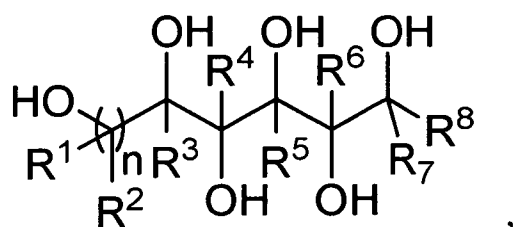
根據本發明之一或多個實施例，將(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)煙基化硼酸之組合或反應產物與聚合物一起引入。在其他實施例中，將(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(b)有機鋁化合物之組合或複合物與聚合物一起引入。在該等或其他實施例中，將(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)煙基化硼酸及(ii)(b)有機鋁化合物兩者之組合或反應產物與聚合物一起引入。有利地發現與聚合物有關之冷流可藉由該等方法降低。此外，出乎意料地發現即使當聚合物已暴露於相對較高濃度之水中時(諸如通常發生在聚合物經歷蒸汽去溶劑作用時)，和與(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)煙基化硼酸之組合或反應產物一起引入聚合物相關之冷流仍可降低。另外，出乎意料地發現(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(b)有機鋁化合物之複合物之引入物可溶於包括脂族及環脂族溶劑之多種溶劑中，且因此此技術可適宜用於多種方法。

醛糖醇之縮醛或縮酮

在一或多個實施例中，醛糖醇之縮醛或縮酮包括醛糖醇之單縮醛或單縮酮、二縮醛或二縮酮及三縮醛或三縮酮。在該等或其他實施例中，醛糖醇之縮醛或縮酮包括醛糖醇

與醛、酮或醛及酮兩者之反應產物。該等反應在此項技術中已知。舉例而言，如美國專利第 4,429,140 號及第 5,106,999 號，美國公開案第 2007/0299256 號及第 2007/0249850 號，及國際申請案第 WO/1992/000301 號中所述(該等文獻全部以引用的方式併入本文中)，醛糖醇與醛可在酸催化劑存在下反應。且舉例而言，如 Smith, Michael B.; March, Jerry; *March's Advanced Organic Chemistry* 第五版；John Wiley & Sons, Inc: New York, 2001 中所教示，醛糖醇之縮酮可藉由使醛糖醇與二甲氧基烷烴反應製備。

在一或多個實施例中，醛糖醇(亦可能係指經取代或未經取代之醛糖醇)包括下式所定義之化合物：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各獨立地為氫原子或單價有機基團，且 n 為 0、1 或 2。

在一或多個實施例中，單價有機基團可包括烴基或經取代之烴基，諸如(但不限於)烷基、環烷基、經取代之環烷基、烯基、環烯基、經取代之環烯基、芳基、烯丙基、經取代之芳基、芳烷基、烷芳基或炔基。經取代之烴基包括一或多個氫原子已由諸如烷基之取代基置換的烴基。在一或多個實施例中，該等基團可包括一個，或適當最小數目

之碳原子至20個碳原子來形成基團。該等烴基可含有雜原子，諸如(但不限於)氮原子、硼原子、氧原子、矽原子、硫原子及磷原子。

在特定實施例中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^8 各獨立地為氫原子或具有2個或少於2個碳原子之單價有機基團，且 R^1 及 R^7 各獨立地為氫原子或單價有機基團。在特定實施例中， R^1 及 R^7 各獨立地為氫原子、烯基、烷基、烷氧基、羥基烷基或鹵化烷基。

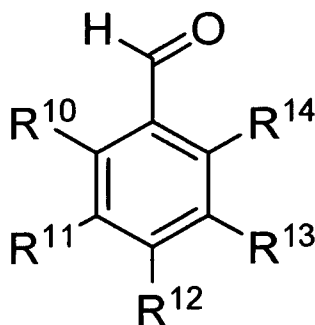
醛糖醇之特定實例包括(但不限於)山梨醇、木糖醇、烯丙基山梨醇、丙基山梨醇、1-甲基-2-丙烯基山梨醇、烯丙基木糖醇及丙基木糖醇。

在一或多個實施例中，醛包括由式 $R^9-C(O)H$ 表示之化合物，其中 R^9 為單價有機基團。在特定實施例中， R^9 為具有至少三個碳原子、在其他實施例中至少六個碳原子，且在其他實施例中至少九個碳原子至20個碳原子之非環狀烴基或經取代之烴基，其中術語經取代係指以單價有機基團置換一或多個連接至碳原子之氫原子。在其他實施例中， R^9 為環烴基或經取代之環烴基，其環中包括六個碳原子、在其他實施例中至少八個碳原子，且在其他實施例中至少10個碳原子。在某些實施例中， R^9 為雜環基或經取代之雜環基。在其他實施例中， R^9 為芳族基團或經取代之芳族基團。在其他實施例中， R^9 為雜芳基或經取代之雜芳基。

醛之實例包括(但不限於)甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十二醛、環己烷甲

醛、環庚烷甲醛、環辛烷甲醛、環癸烷甲醛、環十二烷甲醛、苯甲醛、2-甲氧基苯甲醛、4-二乙胺基苯甲醛、反肉桂醛，及其混合物。

在特定實施例中，醛為苯甲醛或經取代之苯甲醛，其可由下式表示：



其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 各獨立地為氫原子或單價有機基團，或其中兩個或兩個以上之 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 接合形成二價有機基團。

在一或多個實施例中，二價有機基團可包括伸烴基或經取代之伸烴基，諸如(但不限於)伸烷基、伸環烷基、經取代之伸烷基、經取代之伸環烷基、伸烯基、伸環烯基、經取代之伸烯基、經取代之伸環烯基、伸芳基及經取代之伸芳基。經取代之伸烴基包括一或多個氫原子已由諸如烷基之取代基置換的伸烴基。在一或多個實施例中，該等基團可包括兩個，或適當最小數目之碳原子至20個碳原子以形成基團。二價有機基團亦可含有一或多個雜原子，諸如(但不限於)氮原子、氧原子、硼原子、矽原子、硫原子及磷原子。

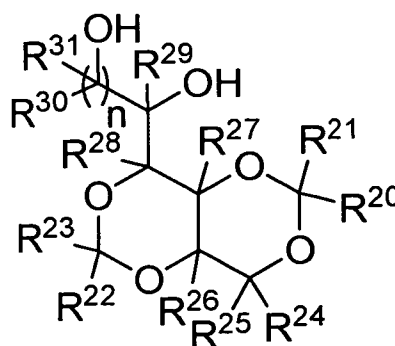
經取代之苯甲醛之實例包括(但不限於)4-乙基苯甲醛、4-異丁基苯甲醛、4-氟-3-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-丙基苯甲醛、4-丁基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、3-氯苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、3,5-二氟苯甲醛、3-氯苯甲醛、4-氯苯甲醛、3-溴-4-氟基苯甲醛、3-甲基-4-甲氧基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、4-氯-3-氟基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、3-溴苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、3,4-二氯苯甲醛、4-氯-3,5-二甲基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、4-溴苯甲醛、3-乙氧基苯甲醛、4-烯丙氧基苯甲醛、3,5-二甲基苯甲醛、4-氯苯甲醛、3-甲氧基苯甲醛、4-(三氟甲基)苯甲醛、2-萘醛、4-異丙基苯甲醛、3,4-二乙氧基苯甲醛、3-溴-4-乙氧基苯甲醛、胡椒醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、4-羧基苯甲醛、3-己-1-炔基苯甲醛及2-氯苯甲醛。

在一或多個實施例中，酮包括由式 $R^9-C(O)-R^{15}$ 表示之化合物，其中 R^{15} 及 R^9 各獨立地為單價有機基團，或其中 R^{15} 及 R^9 接合形成二價有機基團。在特定實施例中， R^{15} 及 R^9 中至少一者為具有至少三個碳原子、在其他實施例中至少六個碳原子，且在其他實施例中至少九個碳原子至20個碳原子之非環狀烴基或經取代之烴基，其中術語經取代係指以單價有機基團置換一或多個連接至碳原子之氫原子。在其他實施例中， R^{15} 及 R^9 中至少一者為環烴基或經取代之環烴基，其環中包括六個碳原子、在其他實施例中至少八個碳原子，且在其他實施例中至少10個碳原子。在某些實施例中， R^{15} 及 R^9 中至少一者為雜環基或經取代之雜環基。在其

他實施例中， R^{15} 及 R^9 中至少一者為芳族基團或經取代之芳族基團。在其他實施例中， R^{15} 及 R^9 中之至少一者為雜芳基或經取代之雜芳基。

酮之實例包括(但不限於)丙酮(acetone、propanone)、2-丁酮、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、3-己酮、2-庚酮、4-庚酮、2-辛酮、4-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、5-癸酮、苯乙酮、二苯甲酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、環丁酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、環十二酮，及其混合物。

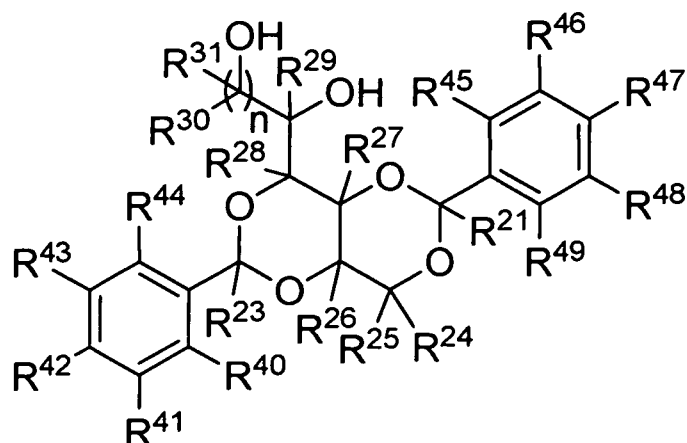
在一或多個實施例，醛糖醇之縮醛或縮酮可由下式定義：



其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 各獨立地為氫原子或單價有機基團，或其中 R^{20} 及 R^{21} 及/或 R^{22} 及 R^{23} 接合形成二價有機基團，且其中 n 為0、1或2。在特定實施例中， R^{20} 及 R^{22} 為單價有機基團且 R^{21} 及 R^{23} 為氫原子。在該等或其他實施例中， R^{25} 為單價有機基團且 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 為氫原子。

在一或多個實施例中， R^{20} 及 R^{22} 為芳族基團，且特定實

施例可由下式定義：



其中 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 各獨立地為氫原子或單價有機基團，或其中 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 中之兩個或兩個以上接合形成二價有機基團，且其中 n 為 0、1 或 2。

在一或多個實施例中，醛糖醇之縮醛之實例包括：二亞甲基山梨醇，二亞苄基山梨醇 (DBS)，二(烷基亞苄基)山梨醇，1,3-O-2,4-雙(3,4-二甲基亞苄基)山梨醇，1,3,2,4-雙(4-乙基亞苄基)-1-烯丙基山梨醇，1,3,2,4-雙(3'-甲基-4'-氟-亞苄基)-1-丙基山梨醇，1,3,2,4-雙(5',6',7',8'-四氫-2-萘醛亞苄基)-1-烯丙基-木糖醇，雙-1,3,2,4-(3',4'-二甲基亞苄基)-1"-甲基-2"-丙基-山梨醇，及 1,3,2,4-雙(3',4'-二甲基亞苄基)-1-丙基-木糖醇。該等化合物可統稱為山梨醇或木糖醇。

如此項技術中已知，二亞苄基山梨醇通常衍生自 d-山梨醇。在較少情況下，二亞苄基山梨醇可衍生自 l-山梨醇或

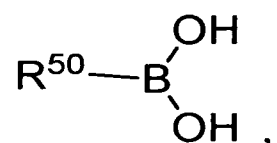
任意山梨醇。本發明之實踐不受選擇醛糖醇之縮醛或縮酮(諸如二亞苳基山梨醇)之任何特定立體異構體所限制。並且除非特別說明，否則提及醛糖醇之縮醛或縮酮(例如二亞苳基山梨醇(DBS))將包括全部立體異構體(例如d-山梨醇、l-山梨醇或任意山梨醇之彼等衍生物)。

由於二亞苳基山梨醇(DBS)可購得，且在本說明書中為易於說明起見，可關於DBS描述特定實施例，但應瞭解該等實施例同樣適用於醛糖醇之其他縮醛或縮酮。

烴基化硼酸

烴基化硼酸包括硼酸之羥基經烴基取代或經烴基置換的彼等化合物。在一或多個實施例中，烴基化硼酸包括硼酸及/或二取代硼酸(borinic acid)。

在一或多個實施例中，硼酸可由下式定義：



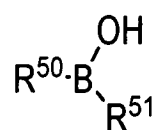
其中 R^{50} 為烴基。

在一或多個實施例中，烴基包括(但不限於)烷基、環烷基、烯基、環烯基、芳基、烯丙基、芳烷基、烷芳基及炔基。烴基亦包括該等基團之經取代形式，其中基團內一或多個氫原子經烴基(例如烷基)置換。該等烴基可含有1個碳原子，或適當最小數目之碳原子至20個碳原子以形成基團。該等烴基可含有雜原子，諸如(但不限於)氮原子、硼原子、氧原子、矽原子、硫原子及磷原子。在特定實施例

中，烴基包括至少3個、在其他實施例中至少5個、在其他實施例中至少10個、在其他實施例中至少12個碳原子，並且在其他實施例中約3至50個碳原子。在某些實施例中，烴基為支鏈基或龐大或高度支鏈基。

如熟習此項技術者所瞭解，硼酸可購得。又，適用硼酸可藉由使用已知技術合成。舉例而言，硼酸酯可與溴化烴基鎂或氯化烴基鎂在無水四氫呋喃(THF)中反應接著添加酸性水(pH=4)使反應產物沈澱。

在一或多個實施例中，二取代硼酸可由下式定義：



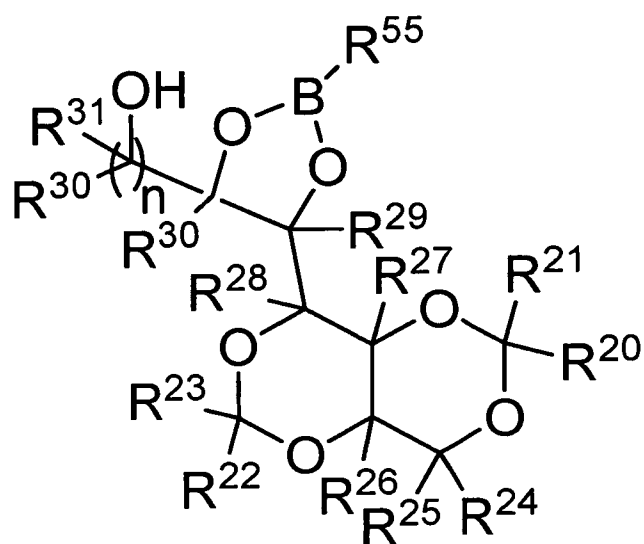
其中 R^{50} 及 R^{51} 為相同的不同的烴基。

與烴基化硼酸之反應產物

在一或多個實施例中，並不確定瞭解由引入醛糖醇之縮醛或縮酮與烴基化硼酸所產生之產物。因此使用術語反應產物係指醛糖醇之縮醛或縮酮與烴基化硼酸之簡單混合物、醛糖醇之縮醛或縮酮與烴基化硼酸之複合物，及醛糖醇之縮醛或縮酮與烴基化硼酸之間的實際反應產物。在一或多個實施例中，尤其當硼酸與山梨醇(例如二亞苺基山梨醇)反應時，反應產物為烴基硼酸山梨醇酯；或當硼酸與木糖醇反應時，反應產物為烴基硼酸木糖醇酯。

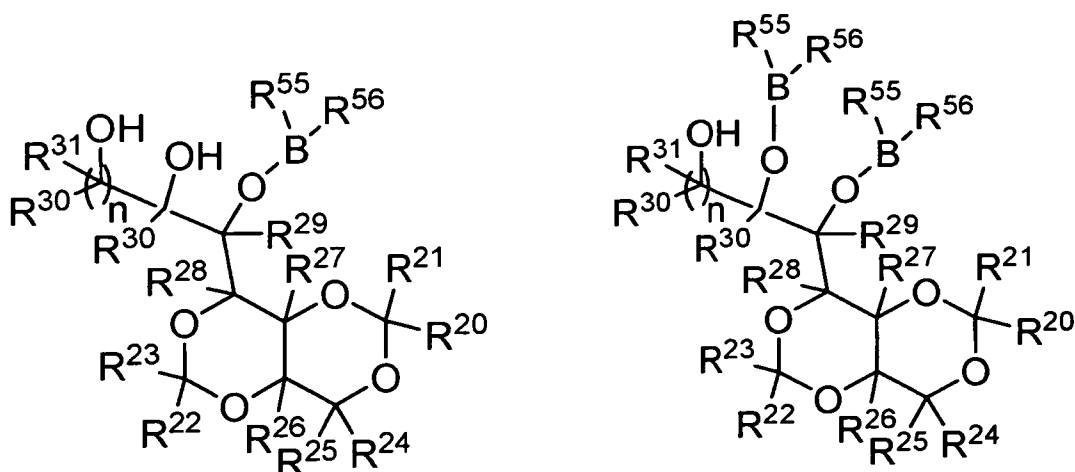
舉例而言，如本發明之一或多個實施例之烴基硼酸酯

(例如烴基硼酸山梨醇酯)可由下式定義：



如上文所定義，其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 各獨立地為氫原子或單價有機基團，或其中 R^{20} 及 R^{21} 及/或 R^{22} 及 R^{23} 接合形成二價有機基團，且其中 n 為0、1或2，且 R^{55} 為烴基。

舉例而言，如本發明之一或多個實施例之烴基二取代硼酸酯(例如烴基二取代硼酸山梨醇酯)可由下式定義：



如上文所定義，其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 各獨立地為氫原子或單價有

機基團，或其中 R^{20} 及 R^{21} 及/或 R^{22} 及 R^{23} 接合形成二價有機基團，且其中 n 為0、1或2，且 R^{55} 、 R^{56} 各獨立地為烴基。

可將醛糖醇之縮醛或縮酮(例如DBS)及烴基化硼酸(例如硼酸)引入溶劑(諸如芳族或含有雜原子之溶劑)中。芳族溶劑之實例包括(但不限於)苯、溴苯、氯苯、硝基苯、吡啶、甲苯、乙基苯、苯甲腈、萘、喹啉、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、乙基苯、二乙基苯、苯甲醚及均三甲苯。含有雜原子之溶劑之實例包括(但不限於)四氫呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙醚、二甲亞砷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、乙酸乙酯、丙酮及二甲基甲醯胺。

可將醛糖醇之縮醛或縮酮(例如DBS)及烴基化硼酸(例如硼酸)引入且使其在形成反應產物之條件下進行反應。舉例而言，DBS及硼酸可在大氣壓下，在超過攝氏100度之溫度下在移除水之芳族溶劑(例如，甲苯；沸點：110°C)存在下進行回流。

可引入醛糖醇之縮醛或縮酮(例如DBS)及烴基化硼酸(例如硼酸)，烴基化硼酸與醛糖醇之縮醛或縮酮的莫耳比為至少0.2:1、在其他實施例中至少0.5:1，且在其他實施例中至少1:1。在該等或其他實施例中，烴基化硼酸與醛糖醇之縮醛或縮酮之莫耳比小於5:1、在其他實施例中小於3:1，且在其他實施例中小於2:1。在特定實施例中，約1莫耳之醛糖醇之縮醛或縮酮(例如DBS)引入約2莫耳之烴基化硼酸(例如硼酸)。

在一或多個實施例中，由烴基化硼酸與醛糖醇之縮醛或

縮酮形成之反應產物可呈固體形式分離。可使用諸如真空去溶劑之已知方法分離反應產物。

在一或多個實施例中，可將反應產物溶解於合乎需要之溶劑中以形成產物溶液。在某些實施例中，該等溶劑包括諸如上述彼等溶劑之芳族及含有雜原子之溶劑。此溶液可特製成所需之濃度以引入聚合物中。在一或多個實施例中，反應產物於溶劑中之溶液可於溶液中具有至少0.5重量%，在其他實施例中至少1重量%，且在其他實施例中至少2重量%之反應產物。在該等或其他實施例中，反應產物於溶劑中之溶液可於溶液中具有小於5重量%，在其他實施例中小於4重量%，且在其他實施例中小於3重量%之反應產物。

有機鋁化合物

術語「有機鋁化合物」可指含有至少一個鋁-碳鍵之任意鋁化合物。在一或多個實施例中，有機鋁化合物可溶於烴溶劑中。在一或多個實施例中，有機鋁化合物包括由式 AlR_nX_{3-n} 表示之彼等化合物，其中各R(可相同或不同)為經由碳原子連接至鋁原子之單價有機基團，其中各X(可相同或不同)為氫原子、鹵原子、羧酸酯基、烷醇鹽基，或芳氧基，且其中n為1至3之整數。在一或多個實施例中，單價有機基團可包括烴基，諸如(但不限於)烷基、環烷基、經取代之環烷基、烯基、環烯基、經取代之環烯基、芳基、經取代之芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基及炔基。該等烴基可含有雜原子，諸如(但不限於)氮原子、氧原子、

硼原子、矽原子、硫原子、錫原子及磷原子。

由式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 表示之有機鋁化合物類型包括三烴基鋁、氫化二烴基鋁、二氫化烴基鋁、羧酸二烴基鋁、雙(羧酸)烴基鋁、烷醇二烴基鋁、二烷醇烴基鋁、鹵化二烴基鋁、二鹵化烴基鋁、二烴基鋁芳基氧化物及烴基鋁二芳基氧化物化合物。

三烴基鋁化合物包括：三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三第三丁基鋁、三正戊基鋁、三新戊基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁、參(2-乙基己基)鋁、三環己基鋁、參(1-甲基環戊基)鋁、三苯基鋁、三對甲苯基鋁、參(2,6-二甲基苯基)鋁、三苄基鋁、二乙基苯基鋁、二乙基對甲苯基鋁、二乙基苄基鋁、乙基二苯基鋁、乙基二對甲苯基鋁及乙基二苄基鋁。

氫化二烴基鋁化合物包括：氫化二乙基鋁、氫化二正丙基鋁、氫化二異丙基鋁、氫化二正丁基鋁、氫化二異丁基鋁、氫化二正辛基鋁、氫化二苯基鋁、氫化二對甲苯基鋁、氫化二苄基鋁、氫化苯基乙基鋁、氫化苯基正丙基鋁、氫化苯基異丙基鋁、氫化苯基正丁基鋁、氫化苯基異丁基鋁、氫化苯基正辛基鋁、氫化對甲苯基乙基鋁、氫化對甲苯基正丙基鋁、氫化對甲苯基異丙基鋁、氫化對甲苯基正丁基鋁、氫化對甲苯基異丁基鋁、氫化對甲苯基正辛基鋁、氫化苄基乙基鋁、氫化苄基正丙基鋁、氫化苄基異丙基鋁、氫化苄基正丁基鋁、氫化苄基異丁基鋁及氫化苄

基正辛基鋁。

二氫化烴基鋁化合物包括：二氫化乙基鋁、二氫化正丙基鋁、二氫化異丙基鋁、二氫化正丁基鋁、二氫化異丁基鋁，及二氫化正辛基鋁。

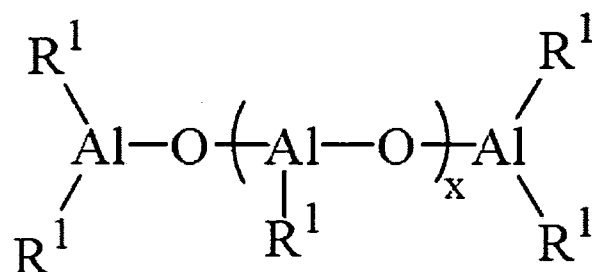
鹵化二烴基鋁化合物包括：氯化二乙基鋁、氯化二正丙基鋁、氯化二異丙基鋁、氯化二正丁基鋁、氯化二異丁基鋁、氯化二正辛基鋁、氯化二苯基鋁、氯化二對甲苯基鋁、氯化二苄基鋁、氯化苯乙基鋁、氯化苯基正丙基鋁、氯化苯基異丙基鋁、氯化苯基正丁基鋁、氯化苯基異丁基鋁、氯化苯基正辛基鋁、氯化對甲苯基乙基鋁、氯化對甲苯基正丙基鋁、氯化對甲苯基異丙基鋁、氯化對甲苯基正丁基鋁、氯化對甲苯基異丁基鋁、氯化對甲苯基正辛基鋁、氯化苄基乙基鋁、氯化苄基正丙基鋁、氯化苄基異丙基鋁、氯化苄基正丁基鋁、氯化苄基異丁基鋁及氯化苄基正辛基鋁。

二鹵化烴基鋁化合物包括：二氯化乙基鋁、二氯化正丙基鋁、二氯化異丙基鋁、二氯化正丁基鋁、二氯化異丁基鋁及二氯化正辛基鋁。

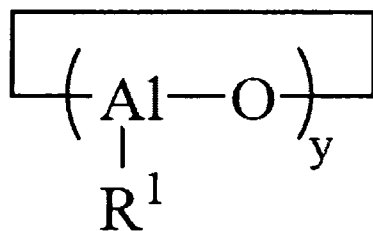
由式 AlR_nX_{3-n} 表示之其他有機鋁化合物包括：己酸二甲基鋁、辛酸二乙基鋁、2-乙基己酸二異丁基鋁、新癸酸二甲基鋁、硬脂酸二乙基鋁、油酸二異丁基鋁、雙(己酸)甲基鋁、雙(辛酸)乙基鋁、雙(2-乙基己酸)異丁基鋁、雙(新癸酸)甲基鋁、雙(硬脂酸)乙基鋁、雙(油酸)異丁基鋁、甲氧化二甲基鋁、甲氧化二乙基鋁、甲氧化二異丁基鋁、乙

氧化二甲基鋁、乙氧化二乙基鋁、乙氧化二異丁基鋁、苯氧化二甲基鋁、苯氧化二乙基鋁、苯氧化二異丁基鋁、二甲氧化甲基鋁、二甲氧化乙基鋁、二甲氧化異丁基鋁、二乙氧化甲基鋁、二乙氧化乙基鋁、二乙氧化異丁基鋁、二苯氧化甲基鋁、二苯氧化乙基鋁及二苯氧化異丁基鋁。

另一類有機鋁化合物包括鋁氧烷。鋁氧烷包括可由以下通式表示之寡聚直鏈鋁氧烷，



及可由以下通式表示之寡聚環狀鋁氧烷：



其中 x 可為 1 至約 100、且在其他實施例中約 10 至約 50 之整數；y 可為 2 至約 100、且在其他實施例中約 3 至約 20 之整數；且其中各 R¹ (可相同或不同) 可為經由碳原子連接至鋁原子之單價有機基團。單價有機基團係於上文中定義。應注意，如本申請案中所用之鋁氧烷之莫耳數係指鋁原子之莫耳數而非寡聚鋁氧烷分子之莫耳數。此慣例通常用於利

用鋁氧烷催化之技術中。

鋁氧烷可藉由使三烴基鋁化合物與水反應來製備。可根據已知方法進行此反應，諸如(1)可將三烴基鋁化合物溶解於有機溶劑中且隨後與水接觸之方法；(2)可使三烴基鋁化合物與例如金屬鹽中所含有之結晶水，或吸附於無機或有機化合物中之水反應之方法；及(3)可使三烴基鋁化合物在待聚合之單體或單體溶液存在下與水反應之方法。

鋁氧烷化合物包括：甲基鋁氧烷(MAO)、經改質甲基鋁氧烷(MMAO)、乙基鋁氧烷、正丙基鋁氧烷、異丙基鋁氧烷、丁基鋁氧烷、異丁基鋁氧烷、正戊基鋁氧烷、新戊基鋁氧烷、正己基鋁氧烷、正辛基鋁氧烷、2-乙基己基鋁氧烷、環己基鋁氧烷、1-甲基環戊基鋁氧烷、苯基鋁氧烷及2,6-二甲基苯基鋁氧烷。經改質甲基鋁氧烷可使用熟習此項技術者已知的技術以C₂至C₁₂烴基、較佳異丁基取代甲基鋁氧烷之約20-80%甲基而形成。

鋁氧烷可單獨使用或與其他有機鋁化合物組合使用。在一實施例中，甲基鋁氧烷與諸如氫化二異丁基鋁之至少一種其他有機鋁化合物(例如，AlR_nX_{3-n})組合使用。

與有機鋁之反應產物

在一或多個實施例中，並不確定瞭解由引入醛糖醇之縮醛或縮酮與有機鋁化合物所產生之產物。因此使用術語反應產物係指醛糖醇之縮醛或縮酮與有機鋁化合物之簡單混合物、醛糖醇之縮醛或縮酮與有機鋁化合物之複合物，及醛糖醇之縮醛或縮酮與有機鋁化合物之間的實際反應產

物。

可將醛糖醇之縮醛或縮酮(例如 DBS)及有機鋁化合物引入溶劑內或在溶劑存在下引入。適用溶劑包括：芳族溶劑、含有雜原子之溶劑，及非芳族不含有雜原子之溶劑。適用非芳族不含有雜原子之溶劑包括脂族溶劑及環脂族溶劑。脂族溶劑之實例包括：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、異戊烷、異己烷、異庚烷、異辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油、石油精及其異構體。環脂族溶劑之實例包括：環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷及其類似物。芳族溶劑及含有雜原子之溶劑之實例已於上文給出。

可將醛糖醇之縮醛或縮酮(例如 DBS)及有機鋁化合物引入且使其在形成複合物之條件下進行反應或組合。舉例而言，DBS與該有機鋁化合物可在大氣壓下，在低於0℃之溫度下組合。

可引入醛糖醇之縮醛或縮酮(例如 DBS)及有機鋁化合物，有機鋁化合物與醛糖醇之縮醛或縮酮之莫耳比為至少3:1、在其他實施例中至少3.5:1，且在其他實施例中至少4:1。在該等或其他實施例中，有機鋁化合物與醛糖醇之縮醛或縮酮之莫耳比小於100:1、在其他實施例中小於20:1，且在其他實施例中小於5:1。在特定實施例中，約1莫耳之醛糖醇之縮醛或縮酮(例如 DBS)引入約3莫耳之有機鋁化合物。

在一或多個實施例中，複合物可溶於醛糖醇之縮醛或縮

酮(例如 DBS)與有機鋁化合物在其存在下組合之溶劑中。或者，將複合物可溶於其中之溶劑隨後添加至複合物中。在任一種情況下，均形成複合物於溶劑中之溶液。此溶液可特製成所需濃度以引入聚合物中。在一或多個實施例中，複合物於溶劑中之濃度可為至少 0.1 莫耳，在其他實施例中至少 1 莫耳，且在其他實施例中至少 2 莫耳。在該等或其他實施例中，複合物於溶劑中之濃度可小於 10 莫耳、在其他實施例中小於 8 莫耳，且在其他實施例中小於 5 莫耳。

待處理之聚合物

在一或多個實施例中，與本發明之(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)烴基化硼酸及(ii)(b)有機鋁化合物之反應產物一起引入(亦可稱為以該反應產物處理)之聚合物包括展現低冷流阻力之彼等聚合物。舉例而言，該等聚合物中包括在儲存及運輸期間呈現工藝困難之彼等聚合物。

在一或多個實施例中，該等聚合物之特徵可為如藉由使用標準冷流量測所測定的不利冷流。該等測試為熟習此項技術者所熟知。舉例而言，標準重力冷流通常可根據以下方法測定。使待測試之聚合物樣品形成具有約 10 mm 直徑及約 13 mm 高度之圓柱形。將圓柱體置於其一個圓形基底上且適當位置靜置 25 天；該時間之後量測圓柱體之高度。如亦已知可利用斯科特試驗器(Scott Tester)以加速方式進行類似測試。舉例而言，可將類似 40 mm×13 mm 圓柱體置於其一個圓柱基底上且可將諸如 5000 公克重量之重物置於

該圓柱體頂部，且使樣品在適當位置靜置30分鐘；該時間之後量測圓柱體之高度。

在一或多個實施例中，根據本發明之一或多個實施例處理之聚合物包括其13 mm圓柱體樣品在標準重力冷流分析之後具有小於7 mm、在其他實施例中小於9 mm、在其他實施例中小於10 mm、在其他實施例中小於11 mm，且在其他實施例中小於12 mm之高度之彼等聚合物。

在該等或其他實施例中，根據本發明之一或多個實施例處理之聚合物包括其40 mm×13 mm圓柱體樣品在利用斯科特試驗器進行加速重力冷流分析之後具有小於7 mm、在其他實施例中小於9 mm、在其他實施例中小於10 mm、在其他實施例中小於11 mm，且在其他實施例中小於12 mm之高度之彼等聚合物。

在一或多個實施例中，根據本發明之一或多個實施例處理之聚合物包括彈性體，其為能夠經硫化以形成展現彈性特性之硫化橡膠的聚合物。在一或多個實施例中，彈性體為不飽和的。在一或多個實施例中，彈性體具有低於20°C、在其他實施例中低於10°C、在其他實施例中低於0°C、在其他實施例中低於-10°C、在其他實施例中低於-20°C，且在其他實施例中低於-30°C之玻璃轉移溫度(Tg)。

在一或多個實施例中，根據本發明之一或多個實施例處理之聚合物包括直鏈分子。在其他實施例中，聚合物實質上為直鏈的或僅包括有限支鏈。

在一或多個實施例中，根據本發明之一或多個實施例處

理之聚合物包括天然彈性體及/或合成彈性體。合成彈性體可來源於共軛二烯單體之聚合。該等共軛二烯單體可與諸如乙烯基芳族單體之其他單體共聚合。其他橡膠彈性體可來源於乙烯與一或多種 α -烯烴及視情況一或多種二烯單體聚合。

合成聚合物之實例包括：聚異戊二烯、聚丁二烯、聚異丁烯共異戊二烯、氯丁橡膠、聚(乙烯共丙烯)、聚(苯乙烯共丁二烯)、聚(苯乙烯共異戊二烯)，及聚(苯乙烯共異戊二烯共丁二烯)、聚(異戊二烯共丁二烯)、聚(乙烯共丙烯共二烯)、聚硫化物橡膠、丙烯酸橡膠、胺基甲酸酯橡膠、聚矽氧橡膠、表氯醇橡膠，及其混合物。該等彈性體可具有包括直鏈、支鏈及星形的無數大分子結構。

在一或多個實施例中，適用彈性體可具有低於500 kg/mol、在其他實施例中低於400 kg/mol、在其他實施例中低於300 kg/mol、在其他實施例中低於250 kg/mol、在其他實施例中低於200 kg/mol、在其他實施例中低於150 kg/mol，且在其他實施例中低於125 kg/mol之數量平均分子量(Mn)。在該等或其他實施例中，彈性體可具有至少25 kg/mol、在其他實施例中至少50 kg/mol、在其他實施例中至少75 kg/mol，在其他實施例中至少100 kg/mol之數量平均分子量。在該等或其他實施例中，彈性體之分子量分布(Mn/Mw)小於5.5、在其他實施例中小於4.5、在其他實施例中小於4.0、在其他實施例中小於3.5、在其他實施例中小於2.5，且在其他實施例中小於2.0。如在此項技術中已

知， M_n (數量平均分子量)及 M_w (重量平均分子量)可藉由利用由聚苯乙烯標準物校正且關於所論述之聚合物之馬克-豪溫克常數(Mark-Houwink constant)調節之凝膠滲透層析法(GPC)來測定。

在一或多個實施例中，聚合物包括均聚物，且在其他實施例中包括共聚物，共聚物係指具有兩種或兩種以上化學上不同單體單元的聚合物。在一或多個實施例中，聚合物之單體單元可為順式、反式或乙烯基。

在特定實施例中，聚合物包括具有高於約60%、在其他實施例中高於約75%、在其他實施例中高於約90%且在其他實施例中高於約95%之順1,4-鍵含量之聚二烯。又，該等聚合物可具有小於約7%、在其他實施例中小於5%、在其他實施例中小於2%，且在其他實施例中小於1%之1,2-鍵含量(亦即乙烯基含量)。順1,4-鍵及1,2-鍵含量可藉由紅外光譜分析測定。如藉由利用由聚苯乙烯標準物及所討論聚合物之馬克-豪溫克常數校正之凝膠滲透層析法(GPC)所測定，該等聚二烯之數量平均分子量(M_n)可為約5,000至約200,000、在其他實施例中約25,000至約150,000，且在其他實施例中約50,000至約120,000。該等聚二烯之聚合度分布性可為約1.3至約5.0，且在其他實施例中約2.0至約4.0。例示性高度順聚二烯包括：順1,4-聚丁二烯、順1,4-聚異戊二烯及順1,4-聚(丁二烯共異戊二烯)。

在一或多個實施例中，聚合物包括中度或低度順聚二烯(或聚二烯共聚物)，其包括藉由陰離子聚合技術製備之彼

等聚合物。該等聚二烯可具有約10%至約70%，在其他實施例中約15%至約60%，及在其他實施例中約20%到約50%之順式含量，其中百分比係基於順式構型之二烯單體單元數對二烯單體單元總數。該等聚二烯亦可具有約10%至約60%，在其他實施例中約15%至約50%，且在其他實施例中約20%至約45%之1,2-鍵含量(亦即乙烯基含量)，其中百分比係基於乙烯基構型之二烯單體單元數對二烯單體單元總數。其餘二烯單元可呈反1,4-鍵構型。

在一或多個實施例中，合成彈性體可包括官能化彈性體。在一或多個實施例中，官能化彈性體包括至少一個官能基。在一或多個實施例中，官能基為與聚合物鏈主要部分不同的基團或取代基。在特定實施例中，官能基包括雜原子。在某些實施例中，官能基可與其他聚合物鏈反應或互相作用(增殖及/或不增殖)或與諸如補強填充劑之其他可與聚合物組合之組份(例如，碳黑)反應或互相作用。在特定實施例中，官能基包括連接至聚合物鏈之彼等基團，且使由官能化聚合物製備之經碳黑填充之硫化橡膠之50°C滯後損耗與由非官能化聚合物製備之經類似碳黑填充之硫化橡膠相比降低。在一或多個實施例中，滯後損耗降低至少5%、在其他實施例中至少10%，且在其他實施例中至少15%。

在一或多個實施例中，官能化彈性體包括位於聚合物鏈末端之官能基。在特定實施例中，官能基可位於聚合物之頭部，其為聚合物開始起始或聚合之聚合物末端。在其他

實施例中，官能基可位於聚合物之尾部，其為聚合物之聚合終止之聚合物末端。在特定實施例中，官能化彈性體包括頭部及尾部官能化兩者；亦即，聚合物包括至少一個位於聚合物鏈頭部之官能基及至少一個位於聚合物鏈尾部之官能基。

適用於製備官能化彈性體之技術為此項技術中所熟知。舉例而言，該等官能基可在彈性體合成期間或藉由接枝至彈性體上而添加至聚合物中。

在一實施例中，彈性體係藉由利用陰離子聚合技術合成。如此項技術中所已知，可使用包括官能基之引發劑來產生具有位於聚合物鏈頭部之官能基的聚合物。舉例而言，包括環胺基之引發劑賦予所得聚合物環胺官能性。該等引發劑之實例包括六亞甲基亞胺鋰，其揭示於美國專利第 6,080,835 號、第 5,786,441 號、第 6,025,450 號及第 6,046,288 號中，該等文獻以引用的方式併入本文中。在另一實施例中，彈性體係藉由利用包括至少一個錫原子之陰離子聚合引發劑合成。咸信諸如錫-鋰引發劑之該等化合物將錫原子併入聚合物鏈之頭部。實例包括三丁基錫鋰，其揭示於美國專利第 5,268,439 號中，該文獻以引用的方式併入本文中。在又一實施例中，如美國專利第 7,153,919 號及美國公開案第 2006/0264590 號及第 2006/0264589 號所揭示(該等文獻以引用的方式併入本文中)，可使用引發劑二硫縮醛將雜環基併在聚合物鏈之頭部。其他者揭示於美國專利第 7,335,712 號中，該文獻以引用的方式併入本文中。

在又一實施例中，陰離子聚合彈性體(不論頭部經官能化與否)以將末端官能性賦予聚合物尾部之偶合劑或終止劑終止。可用以使活性聚合物尾部偶合或官能化之適用化合物包括(但不限於)可由式 R_nMX_{4-n} 定義之彼等化合物，其中R為有機基團、M為矽或錫，X為鹵原子，且n為0至3之數字。較佳地，R為具有1至約10個碳原子之簡單烷基。例示性化合物包括 $SnCl_4$ 、 R_2SnCl_2 及 $RSnCl_3$ ，其揭示於美國專利第5,332,810號中，該文獻以引用的方式併入本文中。可單獨使用或與上文錫或矽化合物聯合使用之其他化合物包括：金屬鹵化物、類金屬鹵化物、烷氧基矽烷、含有亞胺之化合物、酯、酯-金屬羧酸鹽複合物、烷基酯金屬羧酸鹽複合物、醛或酮、醯胺、異氰酸酯、異硫氰酸酯、亞胺及環氧化物。

在又一實施例中，以配位催化劑系統(諸如基於鐳系元素之催化劑系統)合成之彈性體係以將末端官能性賦予聚合物之偶合劑或終止劑終止。適用偶合劑或官能化劑包括上述彼等偶合劑或官能化劑，其描述於國際公開案第WO 2001/34658號及第WO 2001/34659號中，該等文獻以引用的方式併入本文中。在一或多個實施例中，合適官能化劑包括可含有以下基團之彼等化合物，諸如酮基、醛基、醯胺基、酯基、咪唑啉酮基，異氰酸酯基及異硫氰酸酯基。該等化合物之實例揭示於美國專利公開案第2006/0004131號、第2006/0025539號、第2006/0030677號及美國專利第7,294,680號，該等文獻以引用的方式併入本文中。其他官

能化劑之實例包括：如美國公開案第2007/0149717號中所述之偶氮雙酸胺化合物、如美國公開案第2007/0276122號所揭示之氮化苯醯胺化合物、如美國公開案第2008/0051552號所揭示之硝基化合物，及如美國公開案第2008/0146745號所揭示之經保護肟化合物，所有文獻皆以引用的方式併入本文中。其他官能化劑係揭示於以下文獻中：美國專利第4,906,706號、第4,990,573號、第5,064,910號、第5,567,784號及第5,844,050號、第6,992,147號、第6,977,281號；美國公開案第2006/0004131號；日本專利申請案第05-051406A號、第05-059103A號、第10-306113A號及第11-035633A號，該等文獻皆以引用的方式併入本文中。可用以使反應性聚合物鏈偶合之適用官能化劑(該等化合物亦可稱為偶合劑)包括此項技術中已知的任何彼等官能化劑，其包括(但不限於)：諸如四氯化錫之金屬鹵化物、諸如四氯化矽之類金屬鹵化物、諸如雙(辛基順丁烯二酸)二辛基錫之酯金屬羧酸鹽複合物、諸如正矽酸四乙基酯之烷氧基矽烷，及諸如四乙氧基錫之烷氧基錫烷。偶合劑可單獨使用或與其他官能化劑組合使用。官能化劑之組合可以任意莫耳比使用。

在一或多個實施例中，聚合物可在凝滯物時經處理。在一或多個實施例中，聚合物凝滯物包括溶劑及聚合物。出於本文中之論述之目的，「聚合凝滯物」與「聚合物凝滯物」係可互換的。在製備聚合物凝滯物中，溶劑可包括芳族溶劑、含有雜原子之溶劑、非芳族不含有雜原子之溶劑

或其混合物。芳族及含有雜原子之溶劑包括上述彼等溶劑。非芳族不含有雜原子之溶劑之實例包括(但不限於)脂族烴及環脂族烴。該等溶劑之一些代表性實例包括：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、異戊烷、異己烷、異庚烷、異辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油、石油精及其異構體。合適環脂族溶劑之一些代表性實例包括：環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷及其類似物。亦可使用諸如己烷之上述烴之商業混合物。

聚合物凝滯物可藉由利用若干技術來製備。在一實施例中，凝滯物係藉由在有機溶劑內合成彈性體來製備。在另一實施例中，凝滯物係藉由將彈性體溶解或懸浮於有機溶劑內來製備。

在一或多個實施例中，聚合物凝滯物可處於聚合物濃度之範圍內。在一或多個實施例中，聚合物凝滯物可包括基於凝滯物之全部重量至少10重量%，在其他實施例中至少15重量%、在其他實施例中至少20重量%，且在其他實施例中至少25重量%之聚合物。在該等或其他實施例中，聚合物凝滯物包括基於凝滯物之全部重量低於60重量%、在其他實施例中低於55重量%、在其他實施例中低於50重量%、在其他實施例中低於45重量%，且在其他實施例中低於40重量%之聚合物。

在一或多個實施例中，聚合物凝滯物來源於使聚合物溶解於單體(亦即單體用作溶劑)之塊狀聚合系統。

引入聚合物反應產物

在一或多個實施例中，將(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)(a)烴基化硼酸或(ii)(b)有機鋁化合物之組合或反應產物直接添加至聚合物凝滯物中。在其他實施例中，將反應產物與其他化合物或溶劑預混合，且隨後以預混物或混合液形式添加至聚合物凝滯物中。可向此預混物中添加其他組份，諸如油類及/或相容劑及/或抗氧化劑。

在一或多個實施例中，預混物係藉由引入反應產物與反應產物可溶於其中之溶劑而形成。舉例而言，可將DBS-硼酸反應產物引入THF內且溶解於THF內以形成預混物。可向此預混物中添加其他組份，諸如油類，抗氧化劑及/或相容劑。

在一或多個實施例中，可在對聚合物凝滯物進行混合或攪拌時將反應產物添加至聚合物凝滯物中，且可在引入反應產物之後繼續此混合或攪拌。

在一或多個實施例中，反應產物與聚合物之引入可在大氣壓下進行。在該等或其他實施例中，引入可在凝滯物處於約30°C至約130°C、在其他實施例中約40°C至約120°C，且在其他實施例中約50°C至約100°C之溫度時進行。在一或多個實施例中，在添加過程期間，且視情況在混合或攪拌期間使凝滯物維持在該等溫度範圍之內。

在一或多個實施例中，添加至聚合物凝滯物中之烴基化硼酸反應產物(例如DBS-硼酸)之量可為每100重量份聚合物(phr)至少0.5重量份(pbw)、在其他實施例中至少1.0

pbw、在其他實施例中至少 1.5 pbw，且在其他實施例中至少 2.0 pbw 之反應產物。在該等或其他實施例中，添加至聚合物凝滯物中之烴基化硼酸反應產物(例如 DBS-硼酸)之量可為每 100 重量份聚合物小於 10 pbw、在其他實施例中小於 5.0 pbw、在其他實施例中小於 4.5 pbw，且在其他實施例中小於 4.0 pbw 之反應產物。

在一或多個實施例中，添加至聚合物凝滯物中之有機鋁反應產物(例如 DBS-有機鋁複合物)之量可基於每 100 公克聚合物之複合物毫莫耳數定量。在一或多個實施例中，將至少 0.5 mmol、在其他實施例中至少 1 mmol、在其他實施例中至少 3 mmol，且在其他實施例中至少 8 mmol 複合物添加至 100 公克聚合物(phr)中。在該等或其他實施例中，將小於 15 mmol、在其他實施例中小於 12 mmol，且在其他實施例中小於 10 mmol 之複合物添加至 100 公克聚合物中。

在一或多個實施例中，在將反應產物(例如 DBS-硼酸)引入該凝滯物中之後，將聚合物及至少一部分反應產物自溶劑分離或實質上分離。在此方面，可參考自凝滯物分離固體。

在特定實施例中，使用水自凝滯物分離固體。在該等或其他實施例中，使用熱自凝滯物分離固體。在某些有利實施例中，使用蒸汽去溶劑法自凝滯物分離固體。

在特定實施例中，進一步乾燥分離產物。乾燥可利用習知程序進行。在一實施例中，可藉由將溶劑蒸汽蒸餾接著過濾而自溶劑中分離聚合物。可藉由使用諸如轉鼓乾燥器

之習知乾燥技術乾燥橡膠/加工助劑母體混合物來移除剩餘溶劑。或者，可使混凝物直接經轉鼓乾燥。

聚合物之用途

在一或多個實施例中，可使用根據本發明產生之聚合組合物來製備可硫化組合物。在製備目標可硫化組合物中，可將聚合物與橡膠混配技術中所熟知之其他成份(諸如填充劑及其類似物)組合。

橡膠組合物可包括諸如無機及有機填充劑之填充劑。有機填充劑包括碳黑。無機填充劑可包括：二氧化矽、氫氧化鋁、氫氧化鎂、黏土(水合矽酸鋁)及其混合物。

可使用大量橡膠固化劑。舉例而言，可使用基於硫或過氧化物之固化系統。亦參見Kirk-Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 第三版，Wiley Interscience, N.Y. 1982, 第20卷，第365至468頁，尤其 *VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS*, 第390至402頁，或 A.Y. Coran 之 *Vulcanization*, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 第2版，John Wiley & Sons, Inc., 1989，該等文獻以引用的方式併入本文中。硫化劑可單獨或組合使用。

可使用之其他成份包括：促進劑、油類、蠟、焦化抑制劑、加工助劑、氧化鋅、黏性樹脂、加強樹脂、諸如硬脂酸之脂肪酸、解膠劑及一或多種其他橡膠。

填充劑之用量通常為約1至約100 phr、較佳約20至約90 phr，且更佳約35至約80 phr，其中phr係指在化合物內每

100重量份橡膠所具有之成份重量份，其可包括在預混物內之橡膠以及可在混配期間添加的任何其他橡膠。

可藉由形成包括預混物及填充劑之初始母體混合物來製備可硫化橡膠組合物。此初始母體混合物可在約25°C至約100°C之起始溫度下混合，排出溫度為約135°C至約180°C。為防止過早硫化(亦稱為焦化)，此初始母體混合物可不包括硫化劑。初始母體混合物經處理後，即可將硫化劑在低溫下於最終混合階段中引入且摻入初始母體混合物中，其並不引發硫化過程。視情況，可在母體混合物混合階段與最終混合階段之間使用其他混合階段(有時稱為再煉)。如 RUBBER TECHNOLOGY 第二版中 Stevens 之 *The Compounding and Vulcanization of Rubber* (1973 Van Nostrand Reinhold Company) 中所揭示，其中所用之橡膠混配技術及添加劑通常為已知的。如美國專利第 5,227,425 號、第 5,719,207 號、第 5,717,022 號以及 EP 0890606 號中所述(所有文獻皆以引用的方式併入本文中)，適用於經二氧化矽填充之輪胎調配物之混合條件及程序亦為熟知的。

當使用可硫化橡膠組合物製造輪胎時，可根據包括標準橡膠成型、模製及固化技術之一般輪胎製造技術將該等組合物加工為輪胎組件。通常藉由在模中加熱可硫化組合物(例如加熱至約170°C)實現硫化。固化或交聯橡膠組合物可稱為硫化橡膠，其通常含有熱固性三維聚合物網狀物。諸如加工助劑及填充劑之其他成份通常均勻地分散於整個硫化網狀物中。本發明之輪胎組件較佳包括輪胎面。然而，

亦可使用橡膠組合物形成其他彈性體輪胎組件，諸如副輪胎面、側壁、胎體褶皺表層、胎邊芯及其類似物。可根據美國專利第5,866,171號、第5,876,527號、第5,931,211號及第5,971,046號(該等文獻以引用的方式併入本文中)中之論述來製造充氣輪胎。

根據本發明製備之硫化橡膠組合物亦可用於製造其他橡膠物品。舉例而言，其可用於製造橡膠空氣彈簧，其為通常用於卡車之振動阻尼裝置。其亦可用於製造橡膠片及其他用於製備屋面材料之物品。其亦可用於製造軟管。

為表明本發明之實踐，已製備及測試以下實例。然而，該等實例不應視為限制本發明之範疇。申請專利範圍用以界定本發明。

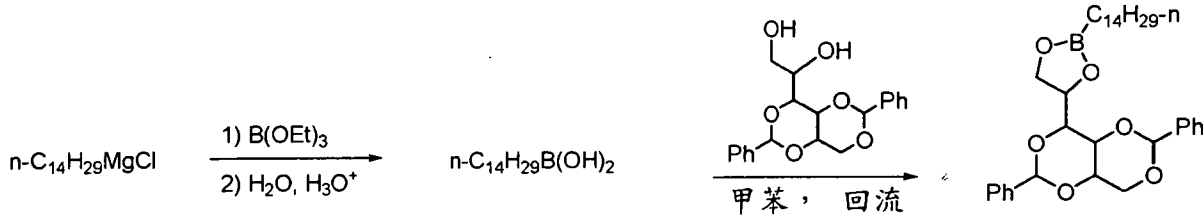
實例

實例 1

在 -20°C 下，向經攪拌之氯化十四烷基鎂溶液(50 ml, 1 M THF溶液)中添加THF(50 ml)，接著添加硼酸三乙酯(10.2 ml, 60 mmol)。在 -20°C 下，短暫攪拌反應混合物，且經3小時緩慢地回升至室溫。於旋轉式蒸發器上移除大部分溶劑，且將經濃縮混合物傾入水(300 ml)中，並使用12 N鹽酸將混合物之pH值調節至約pH 4。攪拌10小時之後，藉由過濾分離沈澱之十四烷基硼酸，用水洗滌三次且風乾隔夜。用冷己烷洗滌經乾燥之白色固體以移除痕量之十四烷，且風乾得到11.3 g(93%)正十四烷基硼酸。

使正十四烷基硼酸(4.84 g, 20 mmol)、二亞苳基山梨醇

(d-山梨醇衍生物)(7.17 g, 20 mmol)及甲苯(100 ml)之混合物回流3小時，同時使用Dean Stark分離器移除水。將溫反應混合物於旋轉式蒸發器上濃縮，接著經受高度真空得到接近定量產量(11.17 g)之所要產物。咸信所得產物為硼酸酯(亦即正十四烷基硼酸二亞苄基山梨醇酯)，出於此實例部分之目的將其稱為DBS硼酸酯。



將苯乙烯-丁二烯聚合物(SBR)及DBS硼酸酯(小於6重量百分比)溶解於THF與己烷之混合物中以提供樣品1，其包括以聚合物重量計3重量%之DBS硼酸酯。完全溶解後，使用沸水/蒸汽自聚合物溶液蒸發溶劑以去除溶液中之溶劑；產生固體白色聚合材料。藉由轉鼓乾燥進一步乾燥含有DBS硼酸酯之聚合物及其水解產物(DBS及硼酸)。隨後測試經分離/乾燥之產物之冷流阻力。製備類似樣品進行比較。樣品2包括二亞苄基山梨醇且係使用蒸汽接著轉鼓乾燥進行分離/乾燥。樣品3類似地包括二亞苄基山梨醇，但係在無蒸汽下藉由直接轉鼓乾燥進行分離/乾燥。不含有添加劑之樣品4係使用蒸汽接著轉鼓乾燥進行分離/乾燥。同樣不包括添加劑之樣品5包括與四氯化錫偶合之SBR聚合物。此測試之結果以及各樣品所用之特定分離法列於表1中。

表1			
樣品	添加劑	分離法	30分鐘之高度(mm)
1	DBS硼酸酯	蒸汽/水	10.49
2	DBS	蒸汽/水	7.25
3	DBS	轉鼓乾燥	9.75
4	無	蒸汽/水	6.95
5	無(偶合)	蒸汽/水	11.82

冷流量測結果係利用斯科特試驗器獲得，其使用重物(5000公克)對樣品之圓柱體測試試樣施壓30分鐘，且隨後量測聚合物樣品厚度。

如表1中之數據可見，添加十四烷基硼酸之DBS硼酸酯至SBR聚合物中對冷流產生實質改善；有利的是，該冷流可與樣品5之與錫偶合之聚合物相當。而包括二亞苺基山梨醇之樣品3提供有利的冷流結果，該等有利結果在經由蒸汽去溶劑作用暴露於水後減弱。

以DBS硼酸酯處理之SBR聚合物(樣品1)用於可用以製備輪胎面之類型的橡膠調配物中。該橡膠調配物係於在60 RPM及133°C下運作之65 g班伯里混合器(Banbury mixer)中，利用表2中所列配方及兩組混合程序(其中製備初始混合物後進行混合固化劑之最終混合)製備。首先，將聚合物置於混合器中，且在0.5分鐘之後添加除硬脂酸之外的其餘成份。接著在3分鐘之後添加硬脂酸。將初始物(亦即母體混合物)混合5至6分鐘。在混合結束時，溫度為約165°C。將樣品轉移至在60°C之溫度下運作之研磨機中，在其中使樣品成片狀且隨後冷卻至室溫。藉由同時添加初

始母體混合物及固化材料至混合器中來混合最終物。初始混合器溫度為65℃且其在60 RPM下運作。2.25分鐘之後當材料溫度介於100℃至105℃之間時自混合器移除最終材料。將最終物製為Dynastat扣形物及6×6×0.075吋薄片。使樣品在置於熱壓機中之標準模中，在171℃下固化15分鐘。類似地製備對照橡膠調配物(其僅包括SBR，無任何冷流添加劑)。

表2		
成份	對照組	實驗組
初始混合		
SBR + DBS硼酸酯	0	100
SBR	100	0
碳黑	50	50
黑油	10	10
硬脂酸	2	2
蠟	2	2
抗氧化劑	0.95	0.95
最終物		
硫	1.5	1.6
促進劑	1.3	1.3
硬脂酸	2	2
氧化鋅	2.5	2.5

測試結果提供於表3中。

表3		
	對照組	實驗組
機械測試		
MDR2000 (171℃)		
ML (kg•cm) :	0.9	0.84
MH (kg•cm) :	18.01	16.28
MH-ML (kg•cm)	17.11	15.44
T50 (分鐘) :	2.38	2.1
t90 (分鐘) :	7.46	11.87
孟納黏度(MOONEY)/焦化(130℃)		
最終物，ML1+4 :	24.6	23.6

拉伸(23°C)		
100 %模數(MPa)：	2.28	2.03
300 %模數(MPa)：	8.30	6.96
伸長率(%)：	456	520
韌性(MPa)：	29.60	33.09
拉伸(100°C)		
100 %模數(MPa)：	1.842	1.51
300 %模數(MPa)：	7.196	5.84
伸長率(%)：	279	348
韌性(MPa)：	8.443	10.97
流變性測試		
60°C 2%, 10 Hz下Tanδ：	0.2136	0.2297
30°C 2%, 10 Hz下Tanδ：	0.2536	0.2688
0°C 2%, 10 Hz下Tanδ：	0.4845	0.4701
60°C 2%, 10 Hz下G'：	5.6256	5.3784
30°C 2%, 10 Hz下G'：	7.7730	8.2153
ΔG' (MPa) [0.25-14%], 10 Hz：	3.526	3.3424

如表3中可見，添加DBS硼酸酯至SBR中並不改變橡膠特性。化合物孟納黏度及固化流變儀數據表明含有DBS硼酸酯之聚合物與未處理之聚合物之間的類似加工。雖然含有DBS硼酸酯之橡膠化合物之T90可能略微較長，但進行略微固化調節可校正該長T90。斷裂伸長率及模數數據表明含有DBS硼酸酯之橡膠與對照組相比固化略微不足，然而，流變數據表明潮濕路面牽引、乾燥操作及滾動阻力與對照組相等。

實例2

在惰性氛圍下，向100 mL圓底燒瓶中裝入無水二亞苄基山梨醇(d-山梨醇衍生物)(5.0 mmol，1.8 g)且配備攪拌棒。在0°C下攪拌DBS粉末的同時，將三異丁基鋁(TIBA)之己烷溶液(15 mmol，0.68 M)逐滴添加至該粉末中。用力攪拌混合物直至停止析出氣體且粉末完全溶解於己烷中。

咸信所得產物為 TIBA 與二亞苳基山梨醇之複合物 (TIBA-DBS)。

隨後將 TIBA-DBS 複合物如下引入至苯乙烯-丁二烯 (SBR) 聚合物中。向含有由以 15 重量 % 溶解於己烷中之 SBR (60 g, 108.2 kg/mol) 組成之聚合物凝滯物的 1 公升燒瓶中注入溶解於己烷中之新鮮製備之 TIBA-DBS 複合物 (5.0 mmol)。用力震盪溶液以使兩種溶液充分混合。混合後，將凝滯物轉移至開放容器中，在其中使己烷溶劑經若干天之時段蒸發。藉由在真空中加熱至 50°C 進一步乾燥聚合物膜。

含有 TIBA-DBS 之 SBR 之冷流阻力

對 SBR 及以 TIBA-DBS 處理之 SBR 進行冷流阻力研究。冷流量測結果係利用斯科特試驗器獲得，其使用重物 (5000 公克) 對樣品之圓柱體測試試樣施壓 30 分鐘，且隨後量測聚合物樣品厚度。將測試結果提供於表 4 中。

表 4				
聚合物 (SBR, Mn = 108.2 kg/mol, MWD = 1.03, Tg = 33°C)	TIBA-DBS 複合物 (mmol)	聚合物凝滯物溶劑	斯科特試驗器 (40 mm 直徑)， 高度 (mm)，在 25°C 下及 30 分鐘	重力冷流 初始高度 = 12.5 mm (mm, 7 包)
對照組	0	己烷	5.3	<0.01
本發明樣本	5.0	己烷	6.4	8.13

如表 4 所示，含有 TIBA-DBS 之 SBR 與對照 SBR 相比更耐壓。同樣地，進行重力冷流實驗，其中對各聚合物樣品施加等於一堆七包聚合物之重量之壓力。類似於斯科特試驗

器實驗，含有 TIBA-DBS 之本發明樣品與對照組相比更耐壓。此耐壓性表明以 TIBA-DBS 處理之 SBR 具有改善之冷流阻力。

不悖離本發明範疇及精神之各種改變及變化對於熟習此項技術者為顯而易見。本發明並不完全限於本文所闡述之說明性實施例。

七、申請專利範圍：

1. 一種聚合組合物，其包含：
聚合物；及
以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮，及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。
2. 如請求項1之組合物，其中該聚合物包括聚二烯或聚二烯共聚物。
3. 如請求項2之組合物，其中該聚二烯或該聚二烯共聚物係選自由以下組成之群：聚丁二烯、聚異戊二烯、聚(苯乙烯共丁二烯)、聚(苯乙烯共丁二烯共異戊二烯)、聚(異戊二烯共苯乙烯)及聚(丁二烯共異戊二烯)。
4. 如請求項3之組合物，其中該聚丁二烯為中度順聚丁二烯或高度順聚丁二烯。
5. 如請求項1之組合物，其中在與該組合或反應產物組合之前，該聚合物之特徵為在標準重力冷流分析下之冷流，其使圓柱形之高度由13 mm降低至小於12 mm。
6. 如請求項1之組合物，其中該烴基化硼酸為硼酸。
7. 如請求項1之組合物，其中該烴基化硼酸為二取代硼酸(borinic acid)。
8. 如請求項1之組合物，其中該醛糖醇之縮醛或縮酮為山梨醇或木糖醇。
9. 如請求項1之組合物，其中該醛糖醇之縮醛或縮酮為二亞苄基山梨醇。

10. 如請求項1之組合物，其中該醛糖醇之縮醛或縮酮係選自由以下組成之群：二亞甲基山梨醇、二亞苳基山梨醇(DBS)、二(烷基亞苳基)山梨醇、1,3-O-2,4-雙(3,4-二甲基亞苳基)山梨醇、1,3,2,4-雙(4-乙基亞苳基)-1-烯丙基山梨醇、1,3,2,4-雙(3'-甲基-4'-氟-亞苳基)-1-丙基山梨醇、1,3,2,4-雙(5',6',7',8'-四氫-2-萘醛亞苳基)-1-烯丙基-木糖醇、雙-1,3,2,4-(3',4'-二甲基亞苳基)-1"-甲基-2"-丙基-山梨醇，及1,3,2,4-雙(3',4'-二甲基亞苳基)-1-丙基-木糖醇。
11. 如請求項1之組合物，其中該有機鋁化合物係由式 AlR_nX_{3-n} 表示，其中各R可相同或不同為經由碳原子連接至鋁原子之單價有機基團，其中各X可相同或不同為氫原子、鹵原子、羧酸酯基、烷醇鹽基或芳氧基，且其中n為1至3之整數。
12. 如請求項1之組合物，其中該有機鋁化合物係選自由以下組成之群：三烴基鋁、氫化二烴基鋁、二氫化烴基鋁、羧酸二烴基鋁、雙(羧酸)烴基鋁、烷醇二烴基鋁、二烷醇烴基鋁、鹵化二烴基鋁、二鹵化烴基鋁、二烴基鋁芳基氧化物及烴基鋁二芳基氧化物，或其中該有機鋁化合物為選自由三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三第三丁基鋁、三正戊基鋁、三新戊基鋁、三正己基鋁、三正辛基鋁、參(2-乙基己基)鋁、三環己基鋁、參(1-甲基環戊基)鋁、三苯基鋁、三對甲苯基鋁、參(2,6-二甲基苯基)鋁、三苳

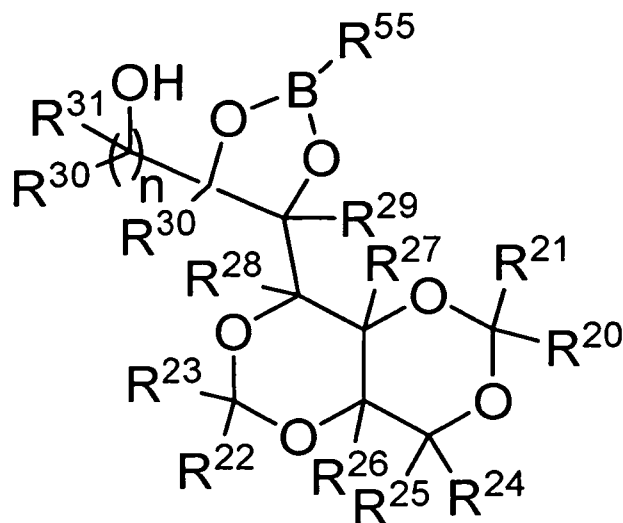
基鋁、二乙基苯基鋁、二乙基對甲苯基鋁、二乙基苄基鋁、乙基二苯基鋁、乙基二對甲苯基鋁及乙基二苄基鋁所組成之群之三烴基鋁。

13. 如請求項1之組合物，其中該有機鋁化合物係為鋁氧烷。

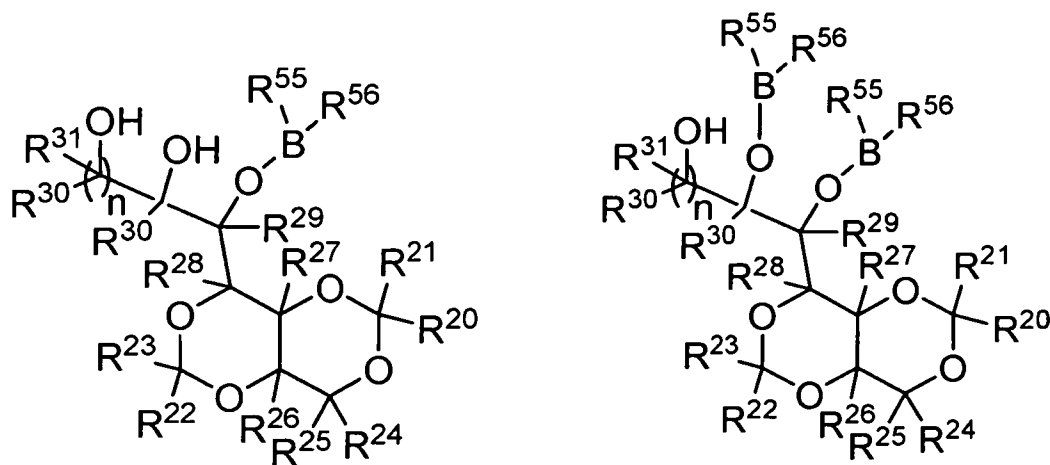
14. 一種聚合組合物，其包含：

聚二烯或聚二烯共聚物；及

由下式定義之烴基硼酸酯：



其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 各獨立地為氫原子或單價有機基團，或其中 R^{20} 及 R^{21} 及 / 或 R^{22} 及 R^{23} 接合形成二價有機基團，且其中 n 為 0、1 或 2，且 R^{55} 為烴基；或由下式之一定義之烴基二取代硼酸酯：



其中 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及 R^{31} 各獨立地為氫原子或單價有機基團，或其中 R^{20} 及 R^{21} 及 / 或 R^{22} 及 R^{23} 接合形成二價有機基團，且其中 n 為 0、1 或 2，且 R^{55} 及 R^{56} 各獨立地為烴基。

15. 如請求項 14 之組合物，其中 R^{20} 及 R^{22} 為芳基。

16. 一種聚合組合物，其包括：聚合物、溶劑、及以下之組合或反應產物：(i) 醛糖醇之縮醛或縮酮，及 (ii)(a) 烴基化硼酸、(b) 有機鋁化合物，或 (c) 烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

17. 如請求項 16 之組合物，其中該溶劑係選自由以下組成之群：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、異戊烷、異己烷、異庚烷、異辛烷、2,2-二甲基丁烷、石油醚、煤油、石油精及其異構體。

18. 一種降低聚合組合物之冷流的方法，該方法包含：

引入聚合物及以下之組合或反應產物：(i) 醛糖醇之縮醛或縮酮，及 (ii)(a) 烴基化硼酸、(b) 有機鋁化合物，或 (c) 烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

19. 如請求項18之方法，其進一步包含分離該聚合物及以下之組合或反應產物之步驟：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮，及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者，且其中該分離步驟包括使用呈蒸汽形式之水來移除溶劑，且其中該引入聚合物之步驟包含每莫耳醛糖醇之縮醛或縮酮引入至少0.2莫耳且小於5莫耳之烴基化硼酸或有機鋁化合物。
20. 一種輪胎，其包括以如請求項1之組合物製備之輪胎組件。
21. 如請求項2之組合物，其中該聚二烯或聚二烯共聚物具有高於90%之順1,4-鍵含量。
22. 如請求項2之組合物，其中該聚二烯或聚二烯共聚物具有約10%至約70%之順1,4-鍵含量，及約10%至約60%之1,2-鍵含量，其餘包含反1,4-鍵含量。
23. 如請求項22之組合物，其中在與以下之組合或反應產物組合之前：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮，及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者，該聚二烯或聚二烯共聚物具有冷流，且其中該冷流量化為使圓柱形樣品之高度在標準冷流分析之後由13 mm變化至小於7 mm。
24. 如請求項23之組合物，其中該聚二烯或聚二烯共聚物具有低於0°C之玻璃轉移溫度。
25. 如請求項18之方法，其中該引入步驟包含將以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮，及(ii)(a)烴基化

硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者，添加至包含溶在溶劑中之聚合物的凝滯物中，其中該凝滯物包含至少10重量%之聚合物。

26. 如請求項25之方法，其中該引入步驟包含將混合液添加至聚合物凝滯物中，其中該混合液包含溶在溶劑中之以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮，及(ii)(a)烴基化硼酸、(b)有機鋁化合物，或(c)烴基化硼酸及有機鋁化合物兩者。

27. 如請求項1之組合物，其中該組合物包含聚合物及以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)烴基化硼酸。

28. 如請求項1之組合物，其中該組合物包含聚合物及以下之組合或反應產物：(i)醛糖醇之縮醛或縮酮及(ii)有機鋁化合物。