



(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 I599588 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：102116312

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08F36/04 (2006.01)

C08C19/44 (2006.01)

C08L15/00 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/09

歐洲專利局

12167353.7

(71)申請人：艾朗希歐德意志有限公司 (德國) ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國(72)發明人：斯坦因豪哲 諾伯特 STEINHAUSER, NORBERT (DE)；高斯 湯瑪斯 GROSS,
THOMAS (DE)；愛畢諾 費爾南達 ALBINO, FERNANDA (BR)

(74)代理人：何愛文；王仁君

(56)參考文獻：

CN 101160352A

US 5290901

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：35 項 圖式數：0 共 38 頁

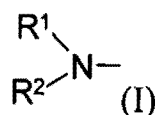
(54)名稱

含胺及甲醇終端之聚合物

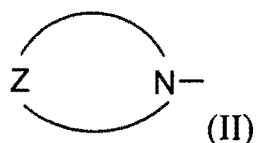
AMINE-CONTAINING, CARBINOL-TERMINATED POLYMERS

(57)摘要

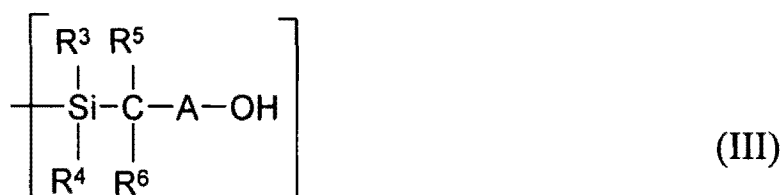
本發明涉及二烯聚合物，其中該二烯聚合物在聚合物鏈的始端具有式(I)或(II)的三級胺基團



或

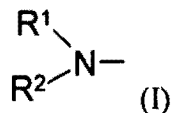


其中 R^1 、 R^2 係相同的或不同的，並且各自是可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，Z 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si，並且，在聚合物鏈的末端具有式(III)的含有矽烷的甲醇基

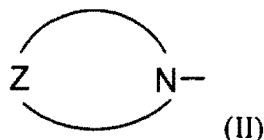


或其金屬鹽或其半金屬鹽，其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H、可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si。

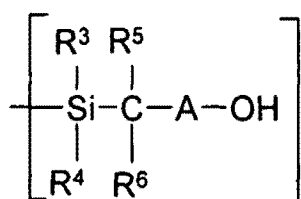
The present invention relates to diene polymers, wherein the diene polymers have, at the start of the polymer chains, tertiary amino groups of the formula (I) or (II)



or



where R^1 , R^2 are the same or different and are each alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl and aralkyl radicals which may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si, Z is a divalent organic radical which, as well as C and H, may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si, and, at the end of the polymer chains, silane-containing carbinol groups of the formula (III)



(III)

or metal salts thereof or semimetal salts thereof, where R^3 , R^4 , R^5 , R^6 are the same or different and are each an H or alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl and aralkyl radicals which may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si, A is a divalent organic radical which, as well as C and H, may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si.

發明摘要

※ 申請案號：102116312

※ 申請日：102/05/08

 ※IPC 分類：C08F 36/04 (2006.01)
 C08C 19/44 (2006.01)
 C08L 15/00 (2006.01)
 B60C 1/00 (2006.01)

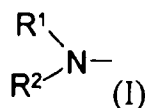
【發明名稱】(中文/英文)

含胺及甲醇終端之聚合物

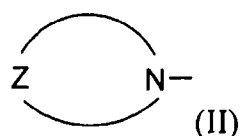
AMINE-CONTAINING, CARBINOL-TERMINATED POLYMERS

【中文】

本發明涉及二烯聚合物，其中該二烯聚合物在聚合物鏈的始端具有式 (I) 或 (II) 的三級胺基團



或



其中

R^1 、 R^2 係相同的或不同的，並且各自是可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，

Z 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si，

並且，在聚合物鏈的末端具有式 (III) 的含有矽烷的甲醇基



或其金屬鹽或其半金屬鹽，其中

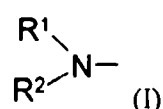
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H、可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷

基基團，

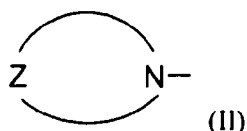
A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si。

【英文】

The present invention relates to diene polymers, wherein the diene polymers have, at the start of the polymer chains, tertiary amino groups of the formula (I) or (II)



or

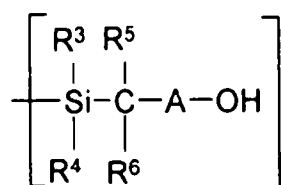


where

R^1, R^2 are the same or different and are each alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl and aralkyl radicals which may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si,

Z is a divalent organic radical which, as well as C and H, may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si,

and, at the end of the polymer chains, silane-containing carbinol groups of the formula (III)



(III)

or metal salts thereof or semimetal salts thereof, where

R^3, R^4, R^5, R^6 are the same or different and are each an H or alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl and aralkyl radicals which may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si,

A is a divalent organic radical which, as well as C and H, may contain heteroatoms such as O, N, S and/or Si.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

含胺及甲醇終端之聚合物

AMINE-CONTAINING CARBINOL-TERMINATED POLYMERS

【技術領域】

本發明涉及在聚合物鏈的始端和在聚合物鏈的末端官能化的二烯聚合物及其製備和用途。

【先前技術】

輪胎胎面中所希望的重要特性包括在乾表面與濕表面上良好的附著性以及高的耐磨性。改進一輪胎的滑動阻力而不同時減弱滾動阻力以及耐磨性是非常難的。低滾動阻力對於低燃料消耗是重要的，並且高耐磨性對於輪胎的長壽命是決定性的因素。

輪胎胎面的濕滑動阻力以及滾動阻力很大程度上依賴於用於生產摻合物的橡膠的動態/機械性能。為降低滾動阻力，輪胎胎面使用在較高的溫度下（60°C 至 100°C）具有高彈性的橡膠。另一方面，在低溫下（0°C 至 23°C）具有高阻尼因數或在 0°C 至 23°C 範圍內具有低彈性的橡膠對於降低濕滑動阻力是有利的。為了滿足該等要求的複合特徵，各種不同橡膠的混合物被用於該胎面。通常，使用的混合物係一或多種具有相對高的玻璃化轉變溫度的橡膠，如苯乙烯-丁二烯橡膠，和一或多種具有較低的玻璃化轉變溫度的橡膠，如具有高的 1,4-順式含量的聚丁二烯或具有低苯乙烯以及低乙烯基含量的苯乙烯-丁二烯橡膠或一在溶液中製備的並且具有適度的 1,4-順式和低乙烯基含量的聚丁二烯。

含有雙鍵的陰離子聚合的溶液橡膠，例如溶液聚丁二烯和溶液苯乙烯-丁二烯橡膠，對於生產具有低滾動阻力的輪胎胎面而言具有超越相應的乳液橡膠的優點。該等優點尤其在於乙烯基含量以及相關聯的玻璃化轉變溫度和分子支化的可控制性。在實際使用中，這就在輪胎的耐濕滑性與滾動阻力之間的關係中產生了

獨特的優點。對輪胎胎面的能量耗散並且因此對滾動阻力的重要貢獻來自於聚合物鏈的自由端和填料網路的可逆的形成和降解，該填料網路由用於輪胎胎面混合物的填料形成（通常為矽石和/或炭黑）。

在聚合物鏈的始端和/或聚合物鏈的末端引入官能團使鏈的始端和/或鏈的末端能夠在填料表面產生物理的或化學的附著。這限制了它的移動性，並且因此減少輪胎胎面在動態應力作用下的能量耗散。同時，該等官能團可以改善填料在輪胎胎面中的分散，從而導致填料網路的減弱並且因此導致滾動阻力進一步降低。

藉由功能陰離子聚合引發劑在聚合物鏈的始端引入官能團的方法在文獻中有描述，例如，在 EP 0 513 217 B1 和 EP 0 675 140 B1（帶有受保護的羥基的引發劑）中，US 2008/0308204 A1（含有硫醚的引發劑）以及 US 5,792,820 和 EP 0 590 490 B1（二級胺的鹼金屬化合物作為聚合引發劑）中。

更具體地說，EP 0 594 107 B1 描述了二級胺作為功能聚合引發劑在原位的使用，但沒有描述聚合物的鏈端官能化。

此外，已經開發了許多用於在聚合物鏈的末端引入官能團的方法。例如，EP 0 180 141 A1 描述了使用 4,4'-雙(二甲胺基)苯甲酮或 N-甲基己內醯胺作為官能化試劑。環氧乙烷和 N-乙基吡咯啉酮的使用係從 EP 0 864 606 A1 已知的。多種另外可能的官能化試劑在 US 4,417,029 中有詳述。

尤其是矽上具有共有至少兩個鹵素取代基和/或烷氧基取代基和/或芳氧基取代基的矽烷對二烯烴橡膠聚合物的鏈端官能化有良好適用性，因為在矽原子上所述取代基之一可以容易地和陰離子二烯聚合物鏈端交換並且 Si 上其它的一或多個上述的取代基可作為一官能團，該官能團在任選地水解後，可以與輪胎胎面混合物的填料相互作用。這樣的矽烷的實例可以在 US 3,244,664、US 4,185,042、EP 0 890 580 A1 中找到。

然而，所提到的、用於在聚合物鏈的端部官能化的試劑中的

多種有缺點，例如在處理溶劑中的溶解性差，毒性大或揮發性大，這會導致回收的溶劑的污染。此外，所述的官能化試劑中多種可以與多於一個的陰離子聚合物鏈末端反應，這導致往往是麻煩的並且難以控制的偶聯反應。這對於提到的矽烷尤其如此。該等同樣具有其它缺點：所述矽烷與聚合物鏈的陰離子末端的反應消除如鹵化物或烷氧基基團的成分，後者易於轉換為醇。鹵化物促進腐蝕；醇可以導致處理溶劑的污染。使用矽烷作為官能化試劑的另外的缺點在於，由其製成的矽氧烷終端的聚合物，在藉由 Si-OR 基團（或藉由 Si-OR 基團水解後的 Si-OH 基團）在聚合物鏈端官能化後，可以偶聯形成 Si-O-Si 鍵，這導致在加工和儲存過程中橡膠黏度上的不希望之升高。已經描述了多種用於在矽氧烷終端的聚合物的情況下減小所述黏度增加的方法，例如加入基於酸和醯基鹵的穩定化試劑（EP 0 801 078 A1）、加入矽氧烷（EP 1 198 506 B1）、加入長鏈的醇（EP 1 237 934 B1）或加入用於控制 pH 的試劑（EP 1 726 598）。

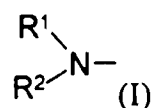
EP 0 778 311 B1 將環矽氧烷描述為，除其他外，在聚合物鏈的端部引入 Si-OH 基團的官能化試劑。所述的環矽氧烷比上述矽烷有如下優勢：在每種情況下每一個矽氧烷分子只可以與該聚合物鏈的一個陰離子端反應。因此，儘管每一種官能化試劑增加多於一個聚合物鏈，但在官能化反應中沒有偶聯發生。然而，在引入官能化試劑後形成的該 Si-OH 端基，如上文所述及還有在 US 4,618,650 中所描述的，可以偶連形成 Si-O-Si 鍵。在這裡因此也有在加工和儲存過程中黏度上的不希望之上升問題。

【發明內容】

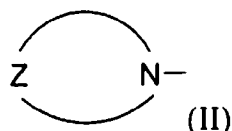
因此，本發明的一目的係提供沒有先前技術的缺陷的官能化的聚合物，並且更具體地是使得能夠利用具有聚合物鏈陰離子端而沒有其缺點（例如處理和儲存過程中每個矽烷分子與數個聚合物鏈的幾個陰離子端的反應，麻煩組分的消去和形成 Si-O-Si 鍵的偶連應）的矽烷的良好反應性。

為實現這個目的，提出官能化的二烯聚合物，所述的二烯聚

合物在聚合物鏈的始端為式 (I) 或 (II) 的三級胺基團



或

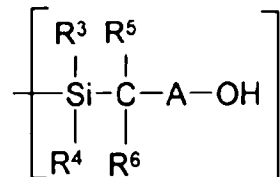


其中

R^1 、 R^2 係相同的或不同的，並且各自是可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，

Z 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si，

並且，在聚合物鏈的末端為式 (III) 的含有矽烷的甲醇基



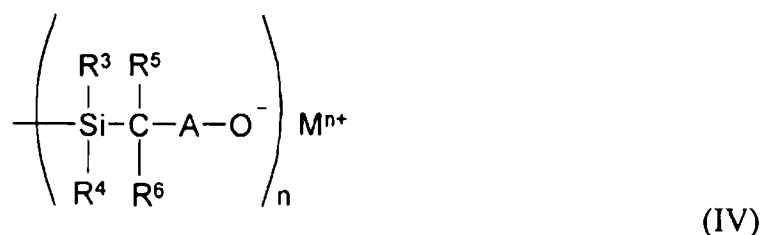
(III)

或其金屬鹽或其半金屬鹽，其中

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H 或是可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，

A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si。

較佳的是，在本發明的官能化的二烯聚合物的聚合物鏈的末端處的、式 (III) 的、該含有矽烷的甲醇基可以以式 (IV) 的金屬鹽形式存在：



其中

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H、可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，

A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si，

N 係從 1 至 4 的整數，

M 係價為 1 至 4 的一金屬或半金屬，較佳的是 Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Al、Nd、Ti、Si 和/或 Sn。

較佳的用於製備本發明的官能化的二烯聚合物的聚合物係二烯聚合物，和由二烯與乙烯基芳香族單體共聚作用獲得的二烯共聚物。

較佳的二烯係 1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1-苯基-1,3-丁二烯和/或 1,3-己二烯。特別佳的是使用 1,3-丁二烯和/或異戊二烯。

例如，該乙烯基芳香族共聚單體可以是苯乙烯，鄰、間和/或對甲基苯乙烯，對三級丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯和/或二乙烯基萘。特別佳的是使用苯乙烯。

該等聚合物較佳的是藉由陰離子溶液聚合反應製備。

陰離子溶液聚合反應的引發劑係二級有機胺的鹼金屬鹽，例如：吡咯鹽胺鋰 (lithium pyrrolidide)、哌啶鹽胺鋰 (lithium piperidide)、六亞甲基鹽亞胺鋰 (lithium hexamethyleneimide)、1-甲基咪唑啉酮鹽胺鋰 (1-methylimidazolidide)、1-甲基哌嗪鹽胺鋰 (1-methylpiperazide)、嗎福啉鹽胺鋰 (lithium morpholide)、

二苯基醯胺鋰 (lithium diphenylamide)、二苳基醯胺鋰 (lithium dibenzylamide)、二環己基醯胺鋰 (lithium dicyclohexylamide)、二己基醯胺鋰 (lithium dihexylamide)、二辛基醯胺鋰 (lithium dihexylamide)。此外，也可以使用雙官能的鹼金屬醯胺，例如，哌啶醯胺二鋰 (dilithium piperazide)。

該等鹼金屬醯胺較佳的是藉由相應的二級胺與有機鹼金屬化合物的反應製備。為此目的較佳的有機鹼金屬化合物係正丁基鋰和二級丁基鋰。該鹼金屬醯胺較佳的是在聚合反應器中藉由一有機鹼金屬化合物與二級胺的反應原位製備。較佳的二級胺係吡咯啉、哌啉、六亞甲基亞胺、1-烷基咪唑啉、1-烷基哌啶、嗎福啉、N,N-二苯胺、N,N-二苳胺、N,N-二環己胺、N,N-二己胺、N,N-二辛胺。

此外，可以使用已知的用於聚合物的微觀結構的無規化劑以及控制劑，例如二乙醚、二正丙基醚、二異丙基醚、二正丁基醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二正丁基醚、乙二醇二三級丁基醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丁基醚、二乙二醇二三級丁基醚、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙基四氫呋喃基醚、己基四氫呋喃基醚、2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷、二噁烷、三甲胺、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基亞乙基二胺、N-甲基嗎福啉、N-乙基嗎福啉、1,2-二哌啶基乙烷、1,2-二吡咯基乙烷、1,2-二嗎福啉基乙烷，以及醇、酚、羧酸、磺酸的鉀和鈉鹽。

這種類型的溶液聚合反應係已知的並且，例如，描述於 I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*; Elsevier 1989, 113-131 頁、Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 卷 XIV/1, 645 至 673 頁或卷 E 20 (1987), 114 至 134 頁以及 134 至 153 頁、以及還有 *Comprehensive Polymer Science*, 卷 3, 第 I 部分 (Pergamon Press Ltd., Oxford 1989), 365-386 頁。

製備較佳的二烯聚合物較佳的是在溶劑中進行。用於聚合反

應的溶劑較佳的是惰性非質子溶劑，例如石蠟烴類，如同分異構的丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、環戊烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷或 1,4-二甲基環己烷或芳香族烴類，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、二乙苯或丙苯。該等溶劑可以單獨地或組合使用。較佳的是環己烷和正己烷。同樣有可能與極性溶劑摻合。

根據本發明所述的方法中的溶劑的量基於 100 g 的單體總使用量通常為 100 g 至 1000 g、較佳的是 200 g 至 700 g。然而，還有可能在不存在溶劑時將所使用的單體進行聚合。

該聚合反應可以以這樣一方式進行，該方式為使得單體、任選地調整微觀結構的控制劑、和溶劑被初始地填料並且然後加入引發劑開始聚合。在進料過程中聚合也是可能的，該過程中聚合反應器藉由單體、任選地調整微觀結構的控制劑、和溶劑的添加來填充，該引發劑被初始地填料或隨著單體、任選地調整微觀結構的控制劑和該溶劑來添加。變化係可能的，如將溶劑初始填料到反應器中、加入引發劑並且然後加入單體和任選地調整微觀結構的控制劑。此外，該聚合反應可以以連續方式進行。在所有的情況下，單體、控制劑和溶劑在聚合反應的過程中或在聚合反應結束時的另外增加係可能的。

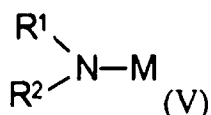
在一較佳具體實例中，該單體、任選地調整微觀結構的控制劑、該溶劑和一二級胺被初始地填料，並且該聚合反應由添加一有機鹼金屬化合物，如 BuLi，伴隨著藉由有機鹼金屬化合物與二級胺反應在原位形成鹼金屬鹽胺的引發劑而開始。

該聚合反應時間可以在很寬的範圍內從幾分鐘至幾小時而改變。通常，該聚合反應在大約 10 分鐘至 8 小時、較佳的是 20 分鐘至 4 小時的期間內進行。該聚合反應可以在標準壓力下或升高的壓力（1 至 10 巴）下進行。

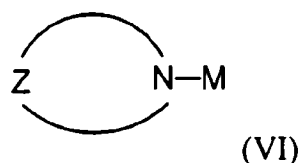
已經發現，出人意料的是，藉由使用鹼金屬鹽胺聚合引發劑在聚合物鏈的始端引入三級胺基團並結合使用一或多種 1-嗎-2-矽環烷烴作為用於在聚合物鏈的末端引入官能團的官能化試劑，可以製備具有改進的輪胎胎面性能並且沒有先前技術中的缺

陷的二烯聚合物。例如，藉由官能化試劑的多重反應的偶聯反應，有問題成分的消去和藉由再處理（workup）中及儲存過程中形成 Si-O-Si 鍵的偶聯反應不會發生。

該鹼金屬醯胺聚合引發劑係通式為 (V) 或 (VI) 的化合物



或



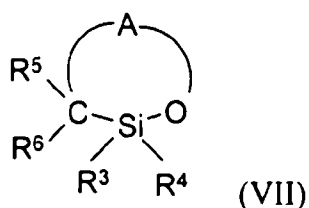
其中

R^1 、 R^2 係相同的或不同的，並且各自是可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，

Z 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si，

M 係 Li、Na、K。

該 1-噁-2-矽環烷烴係具有以下通式 (VII) 的化合物



其中

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H、可含有雜原子如 O、N、S 和/或 Si 的烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，

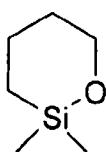
A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，如 O、N、S 和/或 Si。

具有式 (VII) 的 Si 原子係單官能的，「單官能的」理解為是指

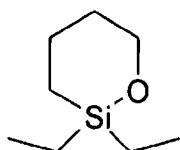
該矽原子具有三個 Si-C 鍵以及一個 Si-O 鍵。

具有式 (VII) 的化合物的實例係：

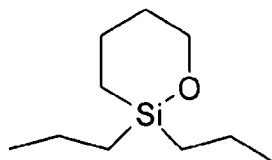
2,2-二甲基-1-噁-2-矽環己烷



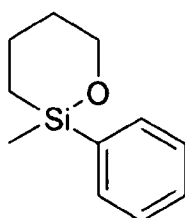
2,2-二乙基-1-噁-2-矽環己烷



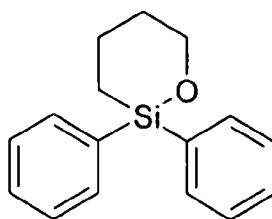
2,2-二丙基-1-噁-2-矽環己烷



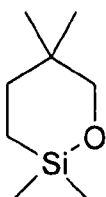
2-甲基-2-苯基-1-噁-2-矽環己烷



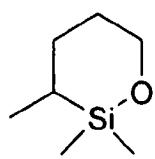
2,2-二苯基-1-噁-2-矽環己烷



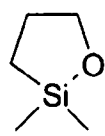
2,2,5,5-四甲基-1-噁-2-矽環己烷



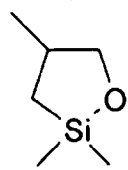
2,2,3-三甲基-1-氧-2-矽環己烷



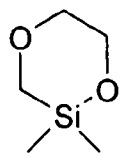
2,2-二甲基-1-氧-2-矽環戊烷



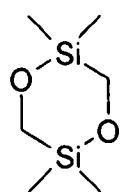
2,2,4-三甲基-1-氧-2-矽環戊烷



2,2-二甲基-1,4-二氧-2-矽環己烷

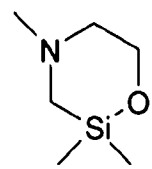


2,2,5,5-四甲基-1,4-二氧-2,5-二矽環己烷

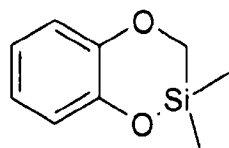


2,2,4-三甲基-[1,4,2]氧氮環矽己烷

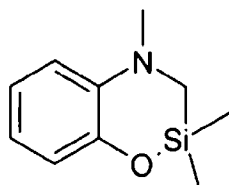
(2,2,4-trimethyl-[1,4,2]oxazasilinane)



苯并-2,2-二甲基-1,4-二氧-2-矽環己烷



苯并-2,2,4-三甲基-1-氧-4-氮-2-矽環己烷



已經發現，本發明的官能化的二烯聚合物可以藉由聚合物鏈的反應性末端與 1-氧-2-矽環烷烴反應以及任選地隨後的烷氧化物端基的質子化作用以給出醇而製備。

因此，本發明也規定了 1-氧-2-矽環烷烴作為官能化試劑在製備本發明的官能化的、具有式 (III) 或 (IV) 端基的二烯聚合物中的用途。

本發明的官能化的二烯聚合物較佳的是具有平均莫耳質量（數目平均）為 10 000 克/莫耳至 2 000 000 克/莫耳，較佳的是 100 000 克/莫耳至 1 000 000 克/莫耳，並且玻璃化轉變溫度為 -110°C 至 +20°C，較佳的是 -110°C 至 0°C，並且慕尼黏度 ML 1+4 (100°C) 為 10 至 200，較佳的是 30 至 150，慕尼單位。

本發明還提供製備本發明的官能化的二烯聚合物的方法，根據這一方法二級有機胺的鹼金屬鹽被用作聚合引發劑、一或多種式 (VII) 的化合物、一純物質、溶液或懸浮液以與聚合物鏈的反應性末端反應。式 (VII) 的化合物較佳的是在聚合反應已結束後被加入，但是它們也可以在單體完全轉化前被加入。式 (VII) 的化合物與聚合物鏈的反應性末端的反應在聚合反應常用的溫度下進行。用於根據式 (VII) 的化合物與該聚合物鏈的反應性末端的反應的反應時間可以在幾分鐘至數小時之間。

使用的鹼金屬醯胺較佳的是在溶液中。給予較佳的是使用也在聚合反應中使用的同樣的溶劑。然而，也可以使用具有相對高極性的溶劑或溶劑混合物以防止該鹼金屬醯胺的沈澱。

優先選擇的是一種製備本發明的官能化的二烯聚合物的方法，其中該聚合引發劑係由二級胺與有機鹼金屬化合物在一分離的預成形步驟或在形成鹼金屬醯胺的聚合反應器中直接原位反應而獲得，並且將一或多種式 (VII) 的化合物用作一純物質、溶液或懸浮液來與該聚合物鏈的反應性末端反應。式 (VII) 的化合物較佳的是在聚合反應已結束後被加入，但是它們也可以在單體完全轉化前被加入。式 (VII) 的化合物與聚合物鏈的反應性末端的反應在聚合反應常用的溫度下進行。用於根據式 (VII) 的化合物與該聚合物鏈的反應性末端的反應的反應時間可以在幾分鐘至數小時之間。

二級胺的量較佳的是小於或等於有機鹼金屬化合物的量，特別較佳的是二級胺與有機鹼金屬化合物之間的莫耳比為 0.05-2.00 : 0.05-2.00。

已經發現，以這種比例，聚合物鏈的末端被含有矽烷的甲醇基化合物官能化，從而形成兩端官能化的具有改善的輪胎胎面性能的聚合物，同時避免藉由官能化試劑的多重反應的偶聯，有問題成分的消去和藉由在反應中及聚合物的儲存過程中形成 Si-O-Si 鍵的偶聯。

選擇式 (VII) 的 1-矽-2-矽環烷烴的量以使所有的聚合物鏈的反應端都與式 (VII) 的化合物反應，或可以使用不足量的所述化合物。使用的式 (VII) 的化合物的量可以覆蓋很寬的範圍。基於聚合物的量，較佳的量按重量計是在 0.005% 至 2% 之間，更佳的是按重量計是在 0.01% 至 1% 之間。

除了式 (VII) 的化合物，也可以使用典型的陰離子二烯聚合物偶聯試劑與聚合物鏈的反應性端反應。這樣的偶聯試劑的實例係四氯化矽、甲基三氯矽烷、二甲基二氯矽烷、四氯化錫、二氯化二丁基錫、四烷氧基矽烷、乙二醇二甘油醚、1,2,4-三(氯甲基)

苯。該等偶聯試劑可以在式 (VII) 的化合物之前、與它們一起、或在它們之後加入。

在式 (VII) 的化合物和任選的偶聯試劑添加完成後，在本發明的官能化聚合物再處理的過程之前或期間，較佳的是加入常規的老化穩定劑，如空間位阻酚、芳族胺、亞磷酸酯、硫醚。此外，可以加入用於二烯橡膠的常規增量油類，例如 DAE（蒸餾芳香族提取物）、TDAE（經處理的蒸餾芳香族提取物）、MES（溫和的提取的溶劑化物）、RAE（剩餘芳香族提取物）、TRAЕ（經處理的剩餘芳香族提取物）、環烷的（naphthenic）以及重環烷的油類。還有可能加入填充劑，如碳黑和矽石，橡膠和橡膠助劑。

該溶劑可以藉由常規的方法如蒸餾、蒸汽汽提、或應用減壓，可任選地在升高的溫度下，從聚合過程中移除。

本發明還提供了本發明的官能化聚合物在生產可硫化橡膠組成物中的用途。

所述的可硫化橡膠組成物較佳的是包括其他的橡膠、填充劑、橡膠化學品、加工助劑以及增量油。

另外的橡膠，例如，是天然橡膠以及合成橡膠。如果存在，其量基於混合物中的聚合物的總量按重量計較佳的範圍係從 0.5% 至 95%，較佳的是 10% 至 80%。額外添加的橡膠的量仍然由本發明的混合物的對應的最終用途為指導。

從文獻中已知的合成橡膠藉由舉例列舉在此。它們，除其他之外，包括，

BR - 聚丁二烯

ABR - 丁二烯/C₁-C₄ 烷基丙烯酸酯共聚物

IR - 聚異戊二烯

E-SBR - 藉由乳液聚合法製備的、苯乙烯的含量以重量計為 1%-60%、較佳的是 20%-50% 的苯乙烯-丁二烯共聚物

S-SBR - 藉由溶液聚合反應製備的、苯乙烯的含量以重量計為 1%-60%、較佳的是 15%-45% 的苯乙烯-丁二烯共聚物

IIR - 異丁烯-異戊二烯共聚物

NBR - 丙烯腈的含量以重量計為 5%-60%、較佳的是 10%-40%的丁二烯-丙烯腈系共聚物

HNBR - 部分氫化或全部氫化的 NBR 橡膠

EPDM - 乙烯-丙烯-二烯三聚物

以及該等橡膠的混合物。針對車輛輪胎的生產，特別感興趣的是天然橡膠、具有玻璃化轉變溫度高於 -60°C 的 E-SBR 以及 S-SBR、由基於 Ni、Co、Ti 或 Nd 的催化劑製備的具有高順式含量 ($> 90\%$) 的聚丁二烯橡膠、以及具有最高達 80%的乙烯基含量的聚丁二烯橡膠以及其混合物。

本發明的橡膠組成物的有用的填充劑包括所有已知的用於橡膠工業的填充劑。該等包括了活性以及惰性的填充劑二者。

藉由舉例應該可提到以下該等：

-細粒二氧化矽，例如藉由從矽酸鹽溶液的沈澱反應或鹵化矽的火焰水解反應產生的，具有 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳的是 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積 (BET 表面積)，且具有 10 nm 至 400 nm 的初級粒徑。該等矽石任選地還可以以與其他金屬氧化物，如 Al、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、Ti 的氧化物，的混合氧化物的形式存在；

-合成的矽酸鹽類，如矽酸鋁、鹼土金屬矽酸鹽（如矽酸鎂或矽酸鈣），具有從 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積以及從 10 nm 至 400 nm 的初級顆粒直徑；

-天然矽酸鹽，例如高嶺土和其他天然存在的矽石；

-玻璃纖維以及玻璃纖維產物（氈、繩股）或玻璃微珠粒；

-金屬氧化物，例如氧化鋅、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋁；

-金屬碳酸鹽，例如碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋅；

-金屬氫氧化物，例如氫氧化鋁、氫氧化鎂；

-金屬硫酸鹽類，諸如硫酸鈣、硫酸鋁；

-碳黑：在此有待使用的碳黑係藉由燈黑法、槽黑法、爐黑法、氣黑法、熱碳黑法、乙炔黑法、或弧光法製備並且具有 $9\text{ m}^2/\text{g}$ 至

200 m²/g 的 BET 表面積的碳黑，例如 SAF、ISAF-LS、ISAF-HM、ISAF-LM、ISAF-HS、CF、SCF、HAF-LS、HAF、HAF-HS、FF-HS、SRF、XCF、FEF-LS、FEF、FEF-HS、GPF-HS、GPF、APF、SRF-LS、SRF-LM、SRF-HS、SRF-HM 以及 MT 碳黑、或 ASTM 的 N110、N219、N220、N231、N234、N242、N294、N326、N327、N330、N332、N339、N347、N351、N356、N358、N375、N472、N539、N550、N568、N650、N660、N754、N762、N765、N774、N787 以及 N990 碳黑；

-橡膠凝膠，特別是基於 BR、E-SBR 和/或聚氯丁二烯、具有 5 nm 至 1000 nm 的粒徑的那些。

使用的填充劑較佳的是細顆粒矽石和/或碳黑。

所提及的填充劑可以單獨使用或者以混合物使用。在一特別佳的具體實例中，該橡膠組成物包括作為填充劑的由淡色的填充劑（如細顆粒二氧化矽）以及碳黑組成的一混合物，淡色的填充劑與碳黑的混合比為從 0.01 : 1 至 50 : 1，較佳的是從 0.05 : 1 至 20 : 1。

基於按重量計 100 重量份的橡膠，在此使用的填充劑的量係按重量計在從 10 至 500 重量份的範圍內。優先選擇的是使用從 20 至 200 重量份。

在本發明的另一具體實例中，該橡膠組成物也包括橡膠助劑，其例如改善該橡膠組成物的加工性能、用於橡膠組成物的交聯，改善由本發明的橡膠組成物製造的硫化橡膠的針對其特定最終用途的物理性能、改善橡膠和填充劑之間的相互作用或用於橡膠對填充劑的附著。

例如，橡膠助劑係：交聯劑類（如硫或供硫化合物）、以及還有反應促進劑類、老化穩定劑類、熱穩定劑類、光穩定劑類、抗臭氧劑類、加工助劑類、增塑劑類、增黏劑類、發泡劑類、染料類、顏料類、蠟類、增充劑類、有機酸類、矽烷類、阻滯劑類、金屬氧化物類、增量油類、如 DAE（蒸餾芳香族提取物）、TDAE（經處理的蒸餾芳香族提取物）、MES（溫和的提取的溶劑化

物)、RAE(剩餘芳香族提取物)、TRA E(經處理的剩餘芳香族提取物)、環烷的以及重環烷的油劑類以及活化劑類。

基於按總的橡膠的重量計的 100 重量份,橡膠助劑的總量按重量計在從 1 至 300 重量份的範圍內。較佳的是使用 5 至 150 重量份的橡膠助劑。

該可硫化橡膠組成物可以在單階段法或在多階段法中製備,較佳的是 2 至 3 個混合階段。例如,硫和促進劑可以在一分離的混合階段加入,例如在滾筒,較佳的溫度在 30°C 至 90°C 範圍內。較佳的是將硫和促進劑在最後混合階段加入。

適合於製備該可硫化橡膠組成物的元件的實例包括滾筒、捏合機、密煉機或混合擠出機。

因此,本發明還提供可硫化橡膠組成物,硫化橡膠其包括在聚合物鏈的始端具有式 (I) 或 (II) 的三級胺基團並且在聚合物鏈的末端具有式 (III) 或 (IV) 的官能團的官能化的二烯聚合物。

該橡膠組成物還可以包括官能化的二烯聚合物,其在聚合物鏈的始端具有式 (I) 或 (II) 的三級胺基團,並且在聚合物鏈的末端具有式 (III) 和 (IV) 的官能團。

本發明還提供了本發明的可硫化橡膠組成物在生產硫化橡膠尤其是生產輪胎,尤其是生產具有特別低的滾動阻力與高濕滑動阻力以及高耐磨性的輪胎胎面中的用途。

本發明的可硫化橡膠組成物還適合於生產模製品,例如生產以下物品:電纜護套、軟管、傳動皮帶、運輸帶、壓輥包覆物、鞋底、密封圈以及阻尼元件。

以下實例用於說明本發明,但沒有限制性作用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】**實施例**

實施例 1a：合成沒有官能化的苯乙烯-丁二烯共聚物（對比實施例）

在一惰性化的 20 L 的反應器中填充 8.5 kg 己烷、1185 g 1,3-丁二烯、315 g 苯乙烯、8 mmol 2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷和 10.3 mmol 的正丁基鋰，並且將該等填充物加熱到 65°C。聚合反應在 65°C 攪拌下進行持續 25 分鐘。隨後，加入 10.3 mmol 十六烷基醇，將該橡膠溶液排出並且藉由添加 3 g 的 Irganox® 1520（2,4-雙(辛基硫甲基)-6-甲基苯酚）使其穩定，並且藉由蒸汽汽提將該溶劑移除。將該膠屑在減壓下在 65°C 乾燥。

乙烯基含量（IR 光譜法）：按重量計 50.2%；苯乙烯含量（IR 光譜法）：按重量計 20.9%，玻璃化轉變溫度（DSC）：-25.6°C；數均莫耳質量 M_n （GPC，PS 標準）：258 kg/mol； M_w/M_n ：1.15；慕尼黏度（ML 1 + 4，100°C 下）：52 ME

實施例 1b：合成在鏈的始端具有三級胺基團的苯乙烯-丁二烯共聚物（對比實施例）

在一惰性化的 20 L 的反應器中填充 8.5 kg 己烷、1185 g 1,3-丁二烯、315 g 苯乙烯、11.3 mmol 2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷、14.1 mmol 吡咯啉和 14.1 mmol 正丁基鋰，並且將該等填充物加熱到 65°C。聚合反應在 65°C 攪拌下進行持續 25 分鐘。隨後，加入 14.1 mmol 十六烷基醇，將該橡膠溶液排出並且藉由添加 3 g 的 Irganox® 1520 使其穩定，並且藉由蒸汽汽提將該溶劑移除。將該膠屑在減壓下在 65°C 乾燥。

乙烯基含量（IR 光譜法）：按重量計 50.0%；苯乙烯含量（IR 光譜法）：按重量計 20.8%，玻璃化轉變溫度（DSC）：-25.9°C；數均莫耳質量 M_n （GPC，PS 標準）：210 kg/mol； M_w/M_n ：1.19；慕尼黏度（ML 1 + 4，100°C 下）：41 ME

實施例 1c：合成藉由與式 (VII) 的官能化試劑反應而在鏈的末端官能化的苯乙烯-丁二烯共聚物（對比實施例）

在一惰性化的 20 L 的反應器中填充 8.5 kg 己烷、1185 g 1,3-丁二烯、315 g 苯乙烯、8.2 mmol 2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷和 10.55 mmol 的正丁基鋰，並且將該等填充物加熱到 65°C。聚合反應在 65°C 攪拌下進行持續 25 分鐘。此後，加入 10.55 mmol (1.69 ml) 2,2,4-三甲基-[1,4,2]噁氮環矽己烷，並且將該反應器內容物加熱到 65°C 再持續 20 分鐘。隨後，將該橡膠溶液排出並且藉由添加 3 g 的 Irganox® 1520 使其穩定，並且藉由蒸汽汽提將該溶劑移除。將該膠屑在減壓下在 65°C 乾燥。

乙烯基含量 (IR 光譜法)：按重量計 50.3%；苯乙烯含量 (IR 光譜法)：按重量計 20.9%，玻璃化轉變溫度 (DSC)：-25.7°C；數均莫耳質量 M_n (GPC, PS 標準)：216 kg/mol； M_w/M_n ：1.18；慕尼黏度 (ML 1 + 4, 100°C 下)：44 ME

實施例 1d：合成在鏈的始端具有三級胺基團並且在鏈的末端藉由與式 (VII) 的官能化試劑反應而官能化的苯乙烯-丁二烯共聚物 (本發明的)

在一惰性化的 20 L 的反應器中填充 8.5 kg 己烷、1185 g 1,3-丁二烯、315 g 苯乙烯、11.3 mmol 2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷、14.1 mmol 吡咯啉和 14.1 mmol 正丁基鋰，並且將該等填充物加熱到 65°C。聚合反應在 65°C 攪拌下進行持續 25 分鐘。此後，加入 14.1 mmol (2.26 ml) 2,2,4-三甲基-[1,4,2]噁氮環矽己烷，並且將該反應器內容物加熱到 65°C 再持續 20 分鐘。隨後，將該橡膠溶液排出並且藉由添加 3 g 的 Irganox® 1520 使其穩定，並且藉由蒸汽汽提將該溶劑移除。將該膠屑在減壓下在 65°C 乾燥。

乙烯基含量 (IR 光譜法)：按重量計 49.3%；苯乙烯含量 (IR 光譜法)：按重量計 20.3%，玻璃化轉變溫度 (DSC)：-26.3°C；數均莫耳質量 M_n (GPC, PS 標準)：170 kg/mol； M_w/M_n ：1.29；慕尼黏度 (ML 1 + 4, 100°C 下)：43 ME

實施例 2a-d：橡膠組成物

輪胎胎面的橡膠組成物係使用實施例 1a-1d 的苯乙烯-丁二烯共聚物製備。

成分在表 1 中列出。該橡膠組成物（除硫和交聯劑）在 1.5 L 的捏合機中製備。硫和促進劑隨後在 40°C 在滾筒中被混合。

實施例 3a-d：硫化橡膠性能

為確定硫化橡膠的性能，將實施例 2a-d 中的橡膠組成物在 160°C 硫化持續 20 分鐘。相應的硫化橡膠的性能作為實施例 3a-d 列於表 2 中。

使用該硫化橡膠，確定了下列特性：

- 在 60°C 的彈性（根據 DIN 53512）
- 磨損（根據 DIN 53516）
- ΔG^* ：依賴頻率的黏彈性模量 G^* 在 60°C/1 赫茲 (MTS 振幅掃描) 下 0.5% 伸長率與 15% 伸長率之間的差異
- $\tan \delta$ 最大值：在 60°C/1 赫茲在依賴頻率的黏彈性模量測量中的最大動態阻尼，其中 $\tan \delta = G''/G'$ (MTS 振幅掃描)
- 0°C、60°C 下的 $\tan \delta$ ：來自根據 DIN 53513 的依賴溫度的動態阻尼的測量 (10 Hz, 加熱速率 1 K·min⁻¹)，其中 $\tan \delta = E''/E'$
- 斷裂伸長率，屈服時的拉伸應力（根據 DIN 53504）

60°C 時的彈性， ΔG^* ， $\tan \delta$ 最大值 (MTS) 和 60°C 時的 $\tan \delta$ 係作為輪胎滾動時滯後損耗的指標（滾動阻力）。60°C 時彈性越高並且 ΔG^* 、 $\tan \delta$ 最大值 (MTS) 和 $\tan \delta$ 越低，則輪胎的滾動阻力越低。0°C 時 $\tan \delta$ 係輪胎濕滑動阻力的一度量值。0°C 時該 $\tan \delta$ 越高，預期的輪胎濕滑動阻力越高。

表 1：橡膠組成物的成分（數位百分比：每一 100 份重量的橡膠中按重量計的份數）

	對比實施例 2a	對比實施例 2b	對比實施例 2c	本發明實施 例 2d
根據實施例 1a 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物	70	0	0	0
根據實施例 1b 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物	0	70	0	0
根據實施例 1c 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物	0	0	70	0
根據實施例 1d 所述的苯乙烯-丁二烯共聚物	0	0	0	70
高順式聚丁二烯 （來自朗盛德國公司的 BUNA™ CB 24）	30	30	30	30
矽石（Ultrasil® 7000）	90	90	90	90

碳黑 (VULCAN® J/N 375)	7	7	7	7	7
TDAE 油 (Vivatec 500)	36.3	36.3	36.3	36.3	36.3
加工助劑 (來自萊茵化學公司 (Rheinchemie Rheinau GmbH) 的 Aflux 37)	3	3	3	3	3
硬脂酸 (Edenor C 18 98-100)	1	1	1	1	1
老化穩定劑 (來自朗盛德國公司的 Vulkanox® 4020/LG)	2	2	2	2	2
老化穩定劑 (來自朗盛德國公司的 Vulkanox® HS/LG)	2	2	2	2	2

鋅氧化物 (Rotsiegel 鋅白)	3	3	3	3	3
蠟 (Antilux 654)	2	2	2	2	2
矽烷 (來自 Evonik 的 Si 69®)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
二苯胍 (Rhenogran DPG 80)	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
次磺醯胺 (來自朗盛德國公司的 Vulkacit® NZ/EGC)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
硫 (Chancel 90/95 研磨的硫)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
磺醯胺 (Vulkalent® E/C)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表 2：硫化橡膠性能

	對比實例 3a	對比實例 3b	對比實例 3c	本發明實例 3d
對比實例 2a	X			
對比實例 2b		X		
對比實例 2c			X	
對比實例 2d				X
硫化橡膠性能：				
60°C 的彈性[%]	56.2	57.2	58.7	59.2
ΔG^* ($G^* @ 0.5\% - G^* @ 15\%$) [MPa]	1.37	1.37	1.08	0.78
$\tan \delta$ 最大值 (MTS 振幅掃描 , 1 Hz , 60°C)	0.173	0.161	0.156	0.141

在 0°C 下的 $\tan \delta$ (在 10Hz 下的動態阻尼)	0.269	0.263	0.279	0.294
在 60°C 下的 $\tan \delta$ (在 10 Hz 下的動態阻尼)	0.103	0.093	0.085	0.077
斷裂伸長率 (S2 樣本) [%]	457	414	449	422
拉伸屈服應力 (S2 樣本) [MPa]	19.4	18.6	20.8	20.4
磨耗 (DIN 53516) [mm ³]	69	70	74	73

輪胎應用需要低滾動阻力，該低滾動阻力當在 60°C 時彈性具有高值並且動態阻尼在高溫（60°C）具有低值時存在，並且在硫化橡膠中在 MTS 振幅掃描中測量到低的 $\tan \delta$ 最大值。如表 2 中清楚可見，本發明的實施例 3d 的硫化橡膠值得注意的是：在 60°C 具有高彈性，在 60°C 的動態阻尼中具有一低的 $\tan \delta$ 值和在 MTS 振幅掃描中低的 $\tan \delta$ 最大值。

輪胎應用另外需要低的濕滑動阻力，該低的濕滑動阻力當該硫化橡膠在低溫（0°C）的動態阻尼中具有高的 $\tan \delta$ 值時存在。如表 2 中清楚可見，本發明的實施例 3d 的硫化橡膠值得注意的是：在 0°C 的動態阻尼中具有一高的 $\tan \delta$ 值。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】

無

專利申請案第 102116312 號

ROC Patent Appln. No. 102116312

修正部分無劃線之申請專利範圍中文本一附件(二)

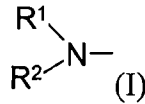
申請專利範圍

Amended Claims in Chinese – Encl.(II)

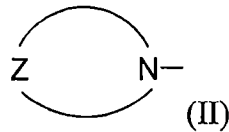
(民國 106 年 7 月 14 日送呈)

(Submitted on July 14, 2017)

1. 一種二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物在聚合物鏈的始端具有式 (I) 或 (II) 的三級胺基團



或

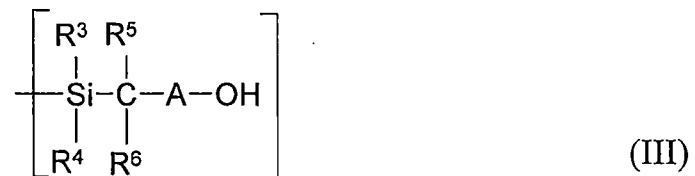


其中

R^1 、 R^2 係相同的或不同的，並且各自是烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，該些基團可含有雜原子，

Z 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，

並且，在聚合物鏈的末端具有式 (III) 的含有矽烷的甲醇基



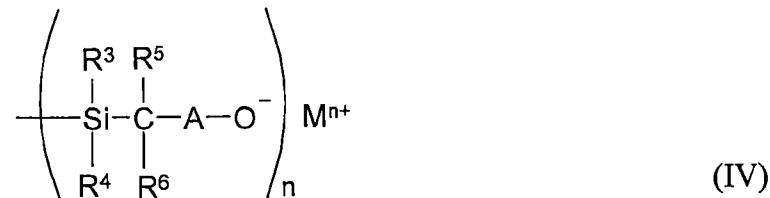
或其金屬鹽或其半金屬鹽，其中

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H 或烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，該些基團可含有雜原子，

A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子。

2017年7月14日修正

2. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於在該二烯聚合物的聚合物鏈末端的、式 (III) 的、含有矽烷的甲醇基以式 (IV) 的金屬鹽形式存在



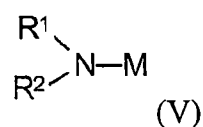
其中

- R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H 或烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，該些基團可含有雜原子，
 A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜原子，
 n 係從 1 至 4 的整數，
 M 係價為 1 至 4 的金屬或半金屬。

3. 如申請專利範圍第 2 項之二烯聚合物，其特徵在於 M 為 Li、Na、K、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Al、Nd、Ti、Si 和/或 Sn。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物係聚丁二烯、聚異戊二烯、丁二烯-異戊二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物、異戊二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-異戊二烯-苯乙烯三聚物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物具有 10000 g/mol 至 2000000 g/mol 的平均莫耳質量(數目平均)。

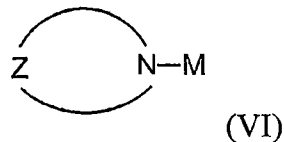
2017年7月14日修正

6. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物具有 100000 g/mol 至 1000000 g/mol 的平均莫耳質量（數目平均）。
7. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物具有 -110°C 至 +20°C 的玻璃化轉變溫度。
8. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物具有 -110°C 至 0°C 的玻璃化轉變溫度。
9. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物具有 10 至 200 慕尼單位的慕尼黏度 [ML 1 + 4 (100°C)]。
10. 如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物，其特徵在於該二烯聚合物具有 30 至 150 慕尼單位的慕尼黏度 [ML 1 + 4 (100°C)]。
11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之二烯聚合物，其特徵在於該些雜原子係為 O、N、S 和/或 Si。
12. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 項之二烯聚合物之方法，其特徵在於用於在該聚合物鏈的末端引入官能團的官能化試劑係一或多種 1-噁-2-矽環烷烴，並且使用通式為 (V) 或 (VI) 的二級有機胺的鹼金屬鹽胺在該聚合物鏈的始端引入三級胺基團



或

2017年7月14日修正



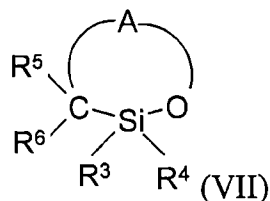
其中

R^1 、 R^2 係相同的或不同的，並且各自是烷基、環烷基、芳基、
烷芳基和芳烷基基團，該些基團可含有雜原子，

Z 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜
原子，

M 係 Li、Na、K。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於該等 1-噁-2-矽
環烷烴係具有以下通式 (VII) 的化合物



其中

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係相同的或不同的，並且各自是 H、烷基、環
烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團，該些基團可含有雜原子，

A 係二價的有機基團，該有機基團除 C 和 H 之外還可以包括雜
原子。

14. 如申請專利範圍第 12 項之製備二烯聚合物之方法，其特徵
在於藉由二級有機胺與有機鹼金屬化合物在原位或在一分
離的預成形步驟中反應而獲得多種鹼金屬鹽胺，並且將一
或多種 1-噁-2-矽環烷烴用於與該聚合物鏈的反應性末端的
反應。

2017年7月14日修正

15. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於該等 1-噁-2-矽環烷烴在聚合反應完成後才加入。
16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其特徵在於該鹼金屬鹽胺用作陰離子聚合引發劑。
17. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其特徵在於使用的該二級有機胺係吡咯啉或六亞甲基亞胺，並且該有機鹼金屬化合物係丁基鋰。
18. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其特徵在於二級胺的莫耳量小於或等於有機鹼金屬化合物之莫耳量。
19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其特徵在於二級胺對有機鹼金屬化合物之莫耳比為 1:1-1:40。
20. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於基於具有聚合物鏈反應性末端的聚合物的量，1-噁-2-矽環烷烴的量係以重量計在 0.005%至 2%之間。
21. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於基於具有聚合物鏈反應性末端的聚合物的量，1-噁-2-矽環烷烴的量係以重量計在 0.01%至 1%之間。
22. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其特徵在於將偶聯試劑用於反應。
23. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之方法，其特徵在於該些雜原子係為 O、N、S 和/或 Si。

2017 年 7 月 14 日修正

24. 一種如申請專利範圍第 1-11 項中任一項之二烯聚合物之用途，係用在生產可硫化橡膠組成物。
25. 一種可硫化橡膠組成物，其包括如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之二烯聚合物。
26. 如申請專利範圍第 25 項之可硫化橡膠組成物，其特徵在於其包括老化穩定劑、油、填充劑、橡膠及/或橡膠助劑。
27. 一種可硫化橡膠組成物，其包括如申請專利範圍第 1 項之官能化的二烯聚合物，該二烯聚合物在聚合物鏈的始端具有式 (I) 或 (II) 的三級胺基團，並且在聚合物鏈的末端具有式 (III) 的官能團。
28. 一種可硫化橡膠組成物，其包括的官能化的二烯聚合物，該二烯聚合物在聚合物鏈的始端具有如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 或 (II) 的三級胺基團，並且在聚合物鏈的末端具有如申請專利範圍第 2 項之式 (IV) 的官能團。
29. 一種可硫化橡膠組成物，包括官能化的二烯聚合物，該二烯聚合物在聚合物鏈的始端具有如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 或 (II) 的三級胺基團，並且在聚合物鏈的末端具有如申請專利範圍第 1 和 2 項之式 (III) 和 (IV) 的官能團。
30. 一種如申請專利範圍第 27 至 29 項中任一項之該可硫化橡膠組成物之用途，係用在生產輪胎。
31. 一種如申請專利範圍第 27 至 29 項中任一項之該可硫化橡膠組成物之用途，係用在生產輪胎胎面。

2017年7月14日修正

32. 一種如申請專利範圍第 27 至 29 項中任一項之可硫化橡膠組成物之用途，係用在生產模製品。
33. 一種如申請專利範圍第 27 至 29 項中任一項之可硫化橡膠組成物之用途，係用在生產纜線外皮、軟管、傳動皮帶、運輸帶、壓輥包覆物、鞋底、密封圈以及阻尼元件。
34. 一種輪胎，其包括依據申請專利範圍第 27-29 項中任一項之可硫化橡膠組成物。
35. 一種模製品，其包括依據申請專利範圍第 27-29 項中任一項之可硫化橡膠組成物。

圖式

無