

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於輪胎之原位聚合物摻合物

【英文發明名稱】

IN-SITU POLYMER BLEND FOR A TIRE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製備合成橡膠摻合物之方法，其中該摻合物包含具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)且反式含量高之高分子量二烯聚合物(A)以及具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)之低分子量二烯聚合物(B)。本發明進一步關於合成橡膠摻合物，其可根據本文所述之方法獲得；以及包含該摻合物之橡膠組成物及諸如輪胎之物品。

【先前技術】

【0002】 已知丁二烯組分之反式含量高之合成橡膠具有良好的機械性質且因此用於卡車輪胎調配物中。反式含量高之聚合物可尤其藉由陰離子聚合獲得。

【0003】 過去，對於提供用於生產汽車及卡車工業之具有改良之輪胎性能的輪胎的需要日益增加。

【0004】 然而，先前技術組成物留有改良的空間，因為環境態樣諸如減少燃料消耗及二氧化碳排放(兩者均受輪胎滾動阻力影響)及安全要求(與抓持力性能及耐磨損性相關聯)正受到越來越多的限制。

【0005】 發明人已發現，可藉由如本發明獨立的申請專利範圍第 1 項中所述之陰離子聚合獲得之合成橡膠摻合物，

【0006】 即藉由在有機溶劑中，在至少一種聚合引發劑存在下，陰離子聚合丁二烯單體以及視情況一或多種選自芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單體，其中聚合丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及

其他共軛二烯單體之步驟包含：(i)第一階段，提供丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體、及包含有機鋰化合物、IIa 族金屬鹽、及有機鋁化合物之第一部分聚合引發劑，且聚合該丁二烯單體至轉化率為 80%，較佳 90%，以得到高分子量二烯聚合物(A)，其中 65 重量%或更多之該等丁二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；及(ii)後續第二階段，添加包含有機鋰化合物之第二部分聚合引發劑且聚合以獲得該高分子量二烯聚合物(A)及該低分子量二烯聚合物(B)之該摻合物

【0007】 與特別良好的性質有關，該等性質允許製備與產品性能改良相關聯之物品，諸如輪胎，較佳為卡車輪胎。此等性質包括交聯聚合物調配物之 DIN 磨損減少及在 60°C 下之 $\tan \delta$ 值相對低，同時拉伸強度及斷裂伸長度保持在足夠的值。

【發明內容】

【0008】 在第一態樣中，本發明係關於一種用於製備合成橡膠摻合物之方法，該摻合物包含：高分子量二烯聚合物(A)，其衍生自丁二烯單體、以及視情況 α 烯烴及其他共軛二烯單體，

聚合物(A)，其具有 55-100 重量%之衍生自丁二烯單體之單元；及 0-45 重量%之衍生自芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單元，

聚合物(A)，其進一步具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)，其中 65 重量%或更多之該等丁二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；

及低分子量二烯聚合物(B)，其具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)，其中該方法包含以下步驟：

在有機溶劑中，在至少一種聚合引發劑存在下，陰離子聚合丁二烯單體以及視情況一或多種選自芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單體，其

中聚合丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之步驟包含：(i)第一階段，提供丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體、及包含有機鋰化合物、IIa 族金屬鹽、及有機鋁化合物之第一部分聚合引發劑，且聚合該丁二烯單體至轉化率為 80%，較佳 90%，以得到高分子量二烯聚合物(A)，其中 65 重量%或更多之該等丁二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；及(ii)後續第二階段，添加包含有機鋰化合物之第二部分聚合引發劑且聚合以獲得該高分子量二烯聚合物(A)及該低分子量二烯聚合物(B)之該摻合物。

【0009】 因此本發明描述一種原位方法，即在該方法中高分子量二烯聚合物(A) (下文亦稱為高分子量組分)以及低分子量二烯聚合物(B) (下文亦稱為低分子量組分)係在單一聚合過程中製備，而非單獨製備然後藉由物理混合來合併個別組分。

【0010】 如本文所述，於有機溶劑中，在聚合引發劑存在下，陰離子聚合丁二烯單體以及視情況一或多種選自芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單體的方法產生高分子量二烯聚合物(A)，其衍生自丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體，其中聚合物(A)具有 55-100 重量%之衍生自丁二烯單體之單元及 0-45 重量%之衍生自芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單元。聚合物(A)進一步具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)，且結合至聚合物(A)中之 65 重量%或更多之丁二烯單體以反式異構物之形式結合至聚合物鏈中。

【0011】 該方法進一步產生低分子量二烯聚合物(B)，其具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)。本文所述之摻合物中含有此低分子量組分(B)以及高分子量組分(A)。

【實施方式】

【0012】 用於製備合成橡膠摻合物之方法包含以下步驟：

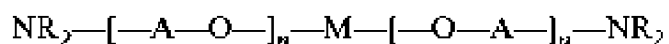
在有機溶劑中，在至少一種聚合引發劑存在下，陰離子聚合丁二烯單體以及視情況一或多種選自芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單體，其中聚合丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之步驟包含(i)第一階段，提供丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體、及包含有機鋰化合物、IIa 族金屬鹽、及有機鋁化合物之第一部分聚合引發劑，且聚合該丁二烯單體至轉化率為 80%，較佳 90%，以得到高分子量二烯聚合物(A)，其中 65 重量%或更多之該等丁二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；及(ii)後續第二階段，添加包含有機鋰化合物之第二部分聚合引發劑且聚合以獲得該高分子量二烯聚合物(A)及該低分子量二烯聚合物(B)之該摻合物。

【0013】 不希望受任何特定理論限制，發明人相信，在階段(i)及(ii)期間使用特定聚合引發劑並逐步添加鈣聚合引發劑產生高分子量組分(A)及低分子量組分(B)之摻合物，其中此摻合物不同於傳統的物理混合物。特定言之，發現如本文所述之兩個階段中之陰離子聚合允許提供具有不可藉由標準先前技術過程獲得之尤其有價值的性質之摻合物。

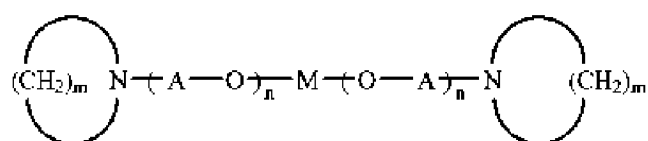
【0014】 本發明之方法之階段(i)中所用之聚合引發劑包含有機鋰化合物、IIa 族金屬鹽、及有機鋁化合物。

【0015】 有機鋰化合物可包括已知用於聚合共軛二烯烴單體之單官能或多官能引發劑類型；且有機鋰引發劑亦可為官能基化化合物。較佳有機鋰化合物包括乙基鋰、異丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、正庚基鋰、第三辛基鋰、正二十基鋰、苯基鋰、2-萘基鋰、4-丁基苯基鋰、4-甲苯基-鋰、4-苯基丁基鋰、環己基鋰；其中正丁基鋰為尤其較佳有機鋰化合物。

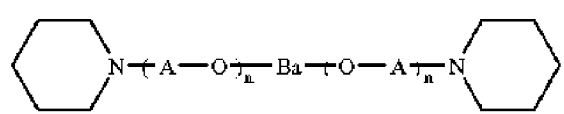
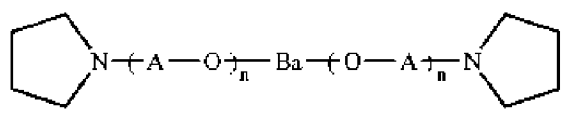
【0016】 在本文所述之方法之第一階段期間形成聚合引發劑之一部分的 IIa 族金屬鹽可選自胺基乙二醇之 IIa 族金屬鹽或乙二醇醚之 IIa 族金屬鹽。胺基乙二醇之 IIa 族金屬鹽可由以下結構式表示：



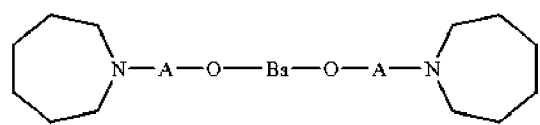
其中 R 基團可相同或不同且表示烷基(包括環烷基)、芳基、烷芳基、或芳基烷基；此結構式中之 M 表示選自鈹、鎂、鈣、鋇、或鋇之 IIa 族金屬；其中 n 表示 2 至約 10 之整數；且其中 A 表示含有約 1 至約 6 個碳原子之伸烷基。在一個實例中，M 表示鋇或鋇。在另一實例中，M 表示鋇。在一個實例中，A 表示含有 2 至約 4 個碳原子之伸烷基。在另一實例中，A 表示含有 2 至約 4 個碳原子之伸乙基。在 R 表示烷基之情況下，烷基將通常含有 1 至約 12 個碳原子。在一個實例中，R 表示含有約 1 至約 8 個碳原子之烷基或含有約 4 至約 8 個碳原子之環烷基。在另一實例中，R 表示含有約 1 至約 4 個碳原子之烷基。在另一實例中，n 表示約 2 至約 4 之整數。在 R 表示芳基、烷芳基、或芳基烷基之情況下，芳基、烷芳基、或芳基烷基將通常含有約 6 至約 12 個碳原子。在 R 表示環烷基之情況下，IIa 族金屬鹽應具有以下結構式：



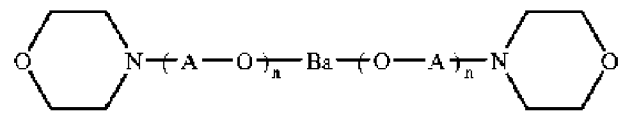
其中 m 表示 4 至約 8 之整數；其中 n 表示 2 至約 10 之整數；M 表示選自鈹、鎂、鈣、鋇、或鋇之 IIa 族金屬；其中 A 表示含有約 1 至約 6 個碳原子之伸烷基，且其中 A 基團可相同或不同。在一個實例中，m 表示 5 至約 7 之整數，n 表示約 2 至約 4 之整數，A 表示含有 2 至約 4 個碳原子之伸烷基。在另一實例中，M 表示鋇或鋇。在另一實例中，M 表示鋇。R 表示環烷基之鋇鹽之一些代表性實例包括：



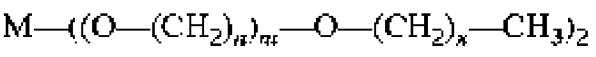
及



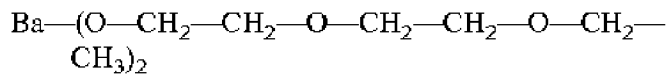
其中 A 表示伸乙基，其中 A 基團可相同或不同，且其中 n 表示整數 2。鋇鹽亦可含有具有環烷基，其含有氧原子。例如，鋇鹽可具有以下結構式：



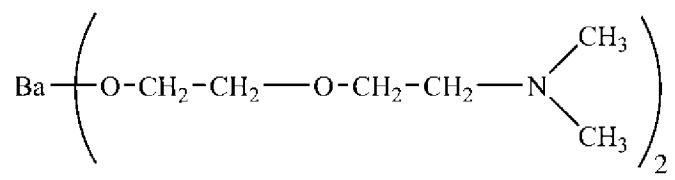
其中 A 表示伸乙基，其中 A 基團可相同或不同，且其中 n 表示整數 2。乙二醇醚之 IIa 族金屬鹽可由以下結構式表示：



其中 M 表示選自鈹、鎂、鈣、鋇、或鋇之 IIa 族金屬；其中 n 表示 2 至 10 之整數；其中 m 表示 1 至 6 之整數；且其中 x 表示 1 至 12 之整數。在一個實例中，n 表示 2 至約 4 之整數，m 表示 2 至 8 之整數，且 x 表示 1 至 8 之整數。在另一實例中，n 表示 2 至 3 之整數，m 表示 2 至 4 之整數，且 x 表示 1 至 4 之整數。在另一實例中，M 表示鋇或鋇，較佳的是 M 表示鋇。在另一實施例中，IIa 族金屬鹽為二(乙二醇)乙醚之鋇鹽，其具有以下結構式：



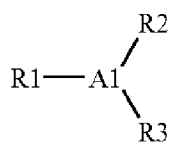
【0017】 在另一實施例中，IIa 族金屬鹽為



【0018】 在另一實施例中，IIa 族金屬鹽包括三(乙二醇)乙醚之鋇鹽及四(乙二醇)乙醚之鋇鹽。

【0019】 有機鋰化合物與 IIa 族金屬鹽之莫耳比通常在約 0.1:1 至約 20:1 之範圍內。在一個實例中，莫耳比在 0.5:1 至約 15:1 之範圍內。在另一實例中，有機鋰化合物與 IIa 族金屬鹽之莫耳比在約 1:1 至約 6:1 之範圍內。在另一實例中，莫耳比在約 2:1 至約 4:1 之範圍內。

【0020】 有機鋰化合物將通常以每 100 g 單體約 0.1 至約 2 mmol 之範圍內的量存在於階段(i)期間之聚合介質中。在一個實例中，可利用每 100 g 單體約 0.4 mmol 至每 100 g 單體約 0.17 mmol 之有機鋰化合物。在另一實例中，可利用在聚合介質中每 100 g 單體約 0.8 mmol 至每 100 g 單體約 1.4 mmol 之有機鋰化合物。催化系統之有機鋁化合物可由以下結構式表示：



其中 R1 選自烷基(包括環烷基)、芳基、烷芳基、芳烷基、或氫；R2 及 R3 選自烷基(包括環烷基)、芳基、烷芳基、或芳基烷基。例如，R1、R2、及 R3 可表示含有 1 至 8 個碳原子之烷基。可利用之有機鋁化合物之一些代表性實例為二乙基氫化鋁、二正丙基氫化鋁、二正丁基氫化鋁、二異丁基氫化鋁、二苯基氫化鋁、二對甲苯基氫化鋁、二苯甲基氫化鋁、苯基乙基氫化鋁、苯基-正丙基氫化鋁、對甲苯基乙基氫化鋁、對甲苯基正丙基氫化鋁、對甲苯基異丙基氫化鋁、苯甲基乙基氫化鋁、苯甲基正丙基氫化鋁及苯甲基異丙基氫化鋁、三甲基鋁、三乙基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三正丁基鋁、三異丁基鋁、三苯基鋁、三己

基鋁、三環己基鋁、三辛基鋁、三苯基鋁、三對甲苯基鋁、三苯甲基鋁、乙基二苯基鋁、乙基二對甲苯基鋁、乙基二苯甲基鋁、二乙基苯基鋁、二乙基對甲苯基鋁、二乙基苯甲基鋁、及其他三有機鋁化合物。較佳有機鋁化合物包括三十二基鋁、三正辛基鋁、三正癸基鋁、三乙基鋁(TEAL)、三正丙基鋁、三異丁基鋁(TIBAL)、三己基鋁、及二異丁基氫化鋁(DIBA-H)。

【0021】 在一個實例中，有機鋁化合物可含有少於 13 個碳原子。此類有機鋁化合物包括三甲基鋁、三乙基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三第三丁基鋁、及三正丁基鋁。有機鋁化合物與 IIa 族金屬鹽之莫耳比在約 0.1:1 至約 20:1 之範圍內。在另一實例中，莫耳比為約 0.5:1 至約 15:1。在另一實例中，有機鋁化合物與 IIa 族金屬鹽之莫耳比在約 1:1 至約 8:1 之範圍內。在另一實例中，莫耳比在約 2:1 至約 6:1 之範圍內。有機鋁化合物將通常以在每 100 g 單體約 0.01 mmol 至每 100 g 單體約 20 mmol 之範圍內的量存在聚合介質中。在另一實例中，可利用每 100 g 單體約 0.133 mmol 至每 100 g 單體約 2.66 mmol 之有機鋁化合物。

【0022】 可在根據本發明之聚合過程之第一階段(i)期間有利地使用的尤其較佳聚合引發劑包含正丁基鋁、三正辛基鋁、及二(乙二醇)乙醚之鋁鹽。

【0023】 在本文所述之方法之階段(ii)(下文亦稱為「階段(ii)引發劑」)期間作為第二部分聚合引發劑添加之聚合引發劑包含至少一有機鋁化合物。此有機鋁選自本文在本發明方法之第一階段(i)期間所用之第一部分聚合引發劑之情境中所揭示之有機鋁化合物之清單。

【0024】 在較佳實施例中，在階段(ii)期間添加之聚合引發劑由有機鋁組分組成。較佳的是，此階段(ii)引發劑選自乙基鋁、異丙基鋁、正丁基鋁、第二丁基鋁、正庚基鋁、第三辛基鋁、正二十基鋁、苯基鋁、2-萘基鋁、4-丁基苯基鋁、

4-甲基-鋰、4-苯基丁基鋰、環己基鋰；其中正丁基鋰為尤其較佳的有機鋰化合物。

【0025】 在替代性實施例中，階段(ii)引發劑對應於階段(i)中所用之引發劑。在本發明之此實施例中，階段(ii)引發劑因此亦包含除該有機鋰化合物之外的有機鋰化合物及 IIa 族金屬鹽。在尤其較佳實施例中，階段(ii)引發劑之組成物與用作階段(i)期間之第一部分聚合引發劑的聚合引發劑之組成物。

【0026】 較佳的是，在第二階段(ii)期間所用之聚合引發劑之量在每 100 g 單體約 10 至約 400 mmol 之範圍內。

【0027】 通常，如上文所述之單體(即丁二烯單體以及視情況一或多種 α 烯烴及視情況選用之其他共軛單體)之聚合係在高於 0°C 之溫度下進行。在較佳實施例中，聚合溫度在 20°C-170°C 之範圍內、更佳在 60°C-150°C 之範圍內、最佳在 90°C-110°C 之範圍內。

【0028】 任何惰性有機溶劑可合適用於本文所述之聚合反應。在一個實施例中，溶劑選自非極性芳族及非芳族溶劑，包括但不限於，丁烷、丁烯、戊烷、環己烷、甲苯、己烷、庚烷、及辛烷。在較佳實施例中，溶劑選自丁烷、丁烯、環己烷、己烷、庚烷、甲苯、或其混合物。

【0029】 較佳的是，基於單體及溶劑之總重量，欲聚合之單體之固體含量為 5 至 35 重量百分比、更佳 10 至 30 重量百分比、且最佳 15 至 25 重量百分比。如本文所用之術語「單體之總固體含量」(本文縮寫為 TSC)、「單體之固體含量」、或類似術語係指基於溶劑及單體(例如 1,3-丁二烯及苯乙烯)之總重量，單體之總質量(或重量)百分比。

【0030】 形成本文所述之方法的陰離子聚合之步驟包含第一階段(i)，提供丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及視情況其他共軛二烯單體以及第一部分聚合引發劑；且聚合丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯

烴、及視情況其他共軛二烯單體至轉化率為至少 80%以獲得高分子量組分(A)。術語「至轉化率為至少 80%」或類似表述係關於基於所提供之單體之量的轉化。在較佳實施例中，基於所提供之單體之量，轉化率為 90 重量%、較佳 94 重量%。如本文所述，術語「轉化率」係指在第一階段(i)結束時，在進行後續第二階段(ii)添加第二部分聚合引發劑之前，給定聚合反應器中之單體轉化率(例如，苯乙烯及 1,3-丁二烯之轉化總和)。

【0031】 第二階段(ii)添加第二部分聚合引發劑且聚合得到低分子量組分且進行至完全轉化所提供之單體。本發明之上下文中之完全轉化係指最大剩餘單體含量為 1000 ppm、更佳 500 ppm 各單體、或更少。

【0032】 進行如本文所述之兩個階段中之陰離子聚合之步驟允許提供高分子量二烯聚合物(A)，其具有高反式含量使得 65 重量百分比或更多之丁二烯單體以反式異構物之形式結合至聚合物鏈中，且具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)；且同時提供低分子量二烯聚合物(B)，其具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)。低分子量聚合物(B)之反式含量通常為 50 重量%或更多。亦即，通常，50 重量%或更多之存在於聚合物(B)之聚合物鏈中之丁二烯單體以反式異構物之形式結合至聚合物鏈中。

【0033】 取決於引發劑之量、溫度、及當添加第二部分聚合引發劑時達到之轉化率，可調整高分子量組分之分子量(Mn)、以及低分子量組分之分子量、以及摻合物中兩種組分之量。

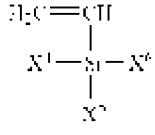
【0034】 丁二烯單體及視情況選用之共軛二烯單體之代表性實例包括但不限於 1,3-丁二烯、2-烷基-1,3-丁二烯、異戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-庚二烯、1,3-辛二烯、2-甲基-2,4-戊二烯、環戊二烯、2,4-己二烯、1,3-環辛二烯、及其組合。較佳共軛二烯單體包括但不限於 1,3-丁二烯、異戊二烯、及其組合。

【0035】 除丁二烯單體及視情況選用之額外共軛二烯單體之外，可視情況為聚合步驟提供一或多種 α 烯烴單體。

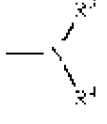
【0036】 α -烯烴單體之合適實例包括但不限於乙烯基矽烷，乙烯基芳族單體，其較佳選自苯乙烯及其衍生物，包括但不限於 C1-4 烷基取代之苯乙烯，諸如 2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及苣、2,4-二異丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、乙烯基苯甲基二甲胺、(4-乙烯基苯甲基)二甲胺基乙醚、N,N-二甲胺基乙基苯乙烯、N,N-雙-(三烷基矽基)胺基苯乙烯、第三丁氧基苯乙烯、乙烯基吡啶、二乙烯基苯包括 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、及 1,4-二乙烯基苯。

【0037】 乙烯基矽烷之較佳實例為如下文所定義之式(VI)、式(IA)、式(IB)、式(4)及式(2)之乙烯基矽烷化合物、式(5)之或多乙烯基胺基矽烷化合物、及/或其混合物。

(i) 根據式(VI)之乙烯基矽烷：

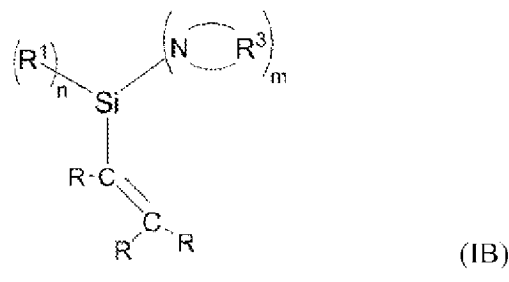
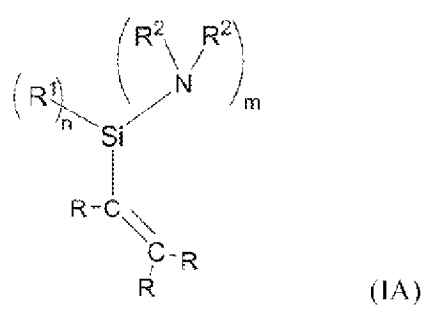


其中 X^4 、 X^5 、及 X^6 獨立地表示式(VIa)之基團、烴基、或經取代烴基，且 X^4 、 X^5 、及 X^6 之至少一者為式(VIa)之基團，



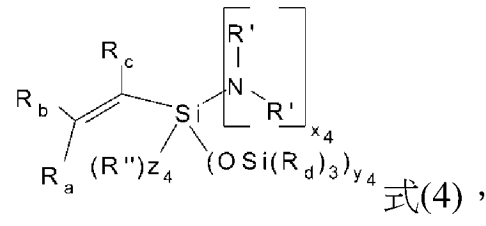
其中 R^3 及 R^4 獨立地表示具有 1 至 10 個碳原子之烴基、具有 1 至 10 個碳原子之經取代烴基、矽基、或經取代矽基，且 R^3 及 R^4 可鍵結以連同氮原子形成環結構，及

(ii) 根據式(1A)及式(1B)之乙烯基矽烷



其中 n 為選自由 0-2 組成之群之整數，且 m 為選自由 1-3 組成之群之整數，限制條件為 m 及 n 之總和等於 3；其中各 R 獨立地為氫、烷基、或芳基；其中各 R¹ 獨立地為烴基；其中各 R² 獨立地為具有 2 與 12 之間個碳原子之烴基；其中各 R³ 獨立地為具有 2 與 12 之間個碳原子之亞烴基；且其中一或多個 R² 可當 m 大於 1 時形成兩個氮原子之間的橋；及

(iii) 根據式(4)之乙烯基矽烷



其中 R_d 獨立地選自 C1-C18 烴基；R''選自 C1-C6 烴基；R_a、R_b、及 R_c 獨立地選自氫、甲基、乙基、及乙烯基；x₄ 及 y₄ 獨立地為選自 1 及 2 之整數；z₄ 為選自 0 及 1 之整數；且 x₄+y₄+z₄=3；R'獨立地選自 C1-C12 烷基、C2-C12 烯基、C6-C18 芳基、C7-C18 烷基芳基、及三(C1-C6 烷基、C6-C12 芳基、或 C7-C18(烷基芳基)矽基，其中兩個 R'基團可連接以形成環，且還可除 Si 鍵結至氮原子之外含有氧原子、氮原子、>N(C1-C6 烷基)基團、及硫原子之一或多者；且一個 R'

可為-Si(CR_c=CR_aR_b)(OSi(R_d)₃)_{y4}(R'')_{z4}，其中 R_a、R_b、R_c、R_d、R''、y₄、及 z₄ 獨立地如上文所定義且 y₄+z₄=2。

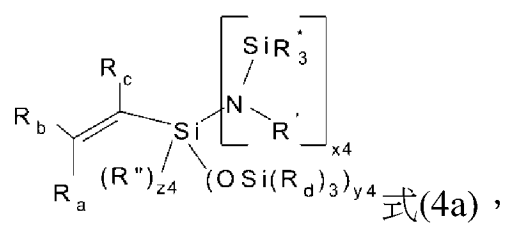
【0038】 在式(4)之乙烯基矽烷化合物之較佳實施例中，參數及取代基採取以下值：

- a) (R_d)₃ 為(甲基、甲基、第三丁基)、或(苯基、苯基、苯基)、或(第三丁基、苯基、苯基)、或(己基、己基、己基)；R'獨立地選自甲基、乙基、正丙基、正丁基、戊基、己基、庚基、辛基、及苯甲基(經由甲基鍵結)，或-NR'R'形成嗎啉基、吡咯啉基、哌啉基、C1-C6 烷基哌嗪基、或噁唑啉基；R''為甲基；R_a、R_b、及 R_c 各為氫；且 x₄=y₄=z₄=1；
- b) (R_d)₃ 為(甲基、甲基、第三丁基)或(己基、己基、己基)；R'獨立地選自甲基及乙基，或-NR'R'形成嗎啉基、吡咯啉基、哌啉基、C1-C6 烷基哌嗪基、或噁唑啉基；R''為甲基；R_a、R_b、及 R_c 各為氫；且 x₄=2、y₄=1 且 z₄=0；
- c) (R_d)₃ 為(甲基、甲基、第三丁基)或(己基、己基、己基)；R'獨立地選自甲基及乙基，或-NR'R'形成嗎啉基、吡咯啉基、哌啉、C1-C6 烷基哌嗪基、或噁唑啉基；R''為甲基；R_a 及 R_b 各為氫且 R_c 為乙烯基；且 x₄=y₄=z₄=1。

【0039】 式(4)之乙烯基矽烷化合物之較佳實施例為(第三丁基二甲基矽氧基)(哌啉基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-4-(N-甲基哌嗪基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-4-(N-乙基哌嗪基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-4-(N-丙基哌嗪基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-4-(N-丁基哌嗪基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-4-(N-己基哌嗪基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)(二苯胺基)-甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)(二環己基胺基)-甲基(乙烯基)矽烷、及/或(第三丁基二甲基矽氧基)(二丁基胺基)-甲基(乙烯基)矽烷。

(iv) 根據式(4a)之乙烯基矽烷

【0040】 在另一較佳實施例中，式(4)之乙烯基矽烷化合物由式(4a)表示，如下文所定義。



其中 R*獨立地選自 C1-C6 烷基、C6-C12 芳基、及 C7-C18 烷基芳基，且剩餘基團及參數如式(4)所定義。

【0041】 式(4a)之乙烯基矽烷化合物之較佳實施例為(第三丁基二甲基矽氧基)[(三甲基矽基)-丙胺基]甲基(乙烯基)矽烷(第三丁基二甲基矽氧基)-[(三甲基矽基)甲胺基]甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)[(三甲基矽基)乙胺基]甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)[(三甲基矽基)-丁基胺基]甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-[(二甲基苯基矽基)丙胺基]甲基(乙烯基)矽烷、(第三丁基二甲基矽氧基)-[(二甲基苯基矽基)乙胺基]甲基(乙烯基)矽烷、及(第三丁基二甲基矽氧基)[(二甲基-苯基矽基)甲胺基]甲基(乙烯基)矽烷。

【0042】 如上文所述，乙烯基矽烷化合物更詳細地揭示於臺灣(R.O.C.)專利申請案第 103128797 號中，該專利以全文引用之方式併入。

(v) 根據式(5)之乙烯基矽烷

【0043】 式(5)之多乙烯基胺基矽烷化合物定義如下：

(A1)—Bn1 式(5) ,

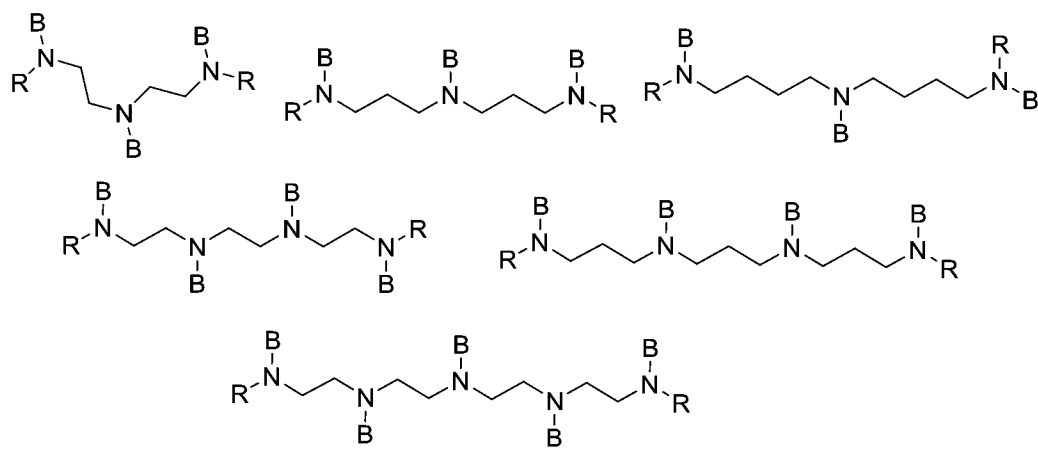
其中 A1 為具有至少兩個胺基之有機基；各 B 獨立地選自基團 -Si(R51)(R52)(R53)，其中 R51、R52、及 R53 各獨立地選自乙烯基、丁二烯基、甲基、乙基、丙基、丁基、及苯基，限制條件為 R51、R52、及 R53 中之至少一者選自乙烯基及丁二烯基，其中各基團 B 為基團 A1 之胺基之取代基，且基團

A1 之至少兩個胺基各經至少一個基團 B 取代；且 n1 為至少 2 之整數，較佳為選自 2 至 6 之整數；且基團 A1 中之所有胺基為三級胺基。

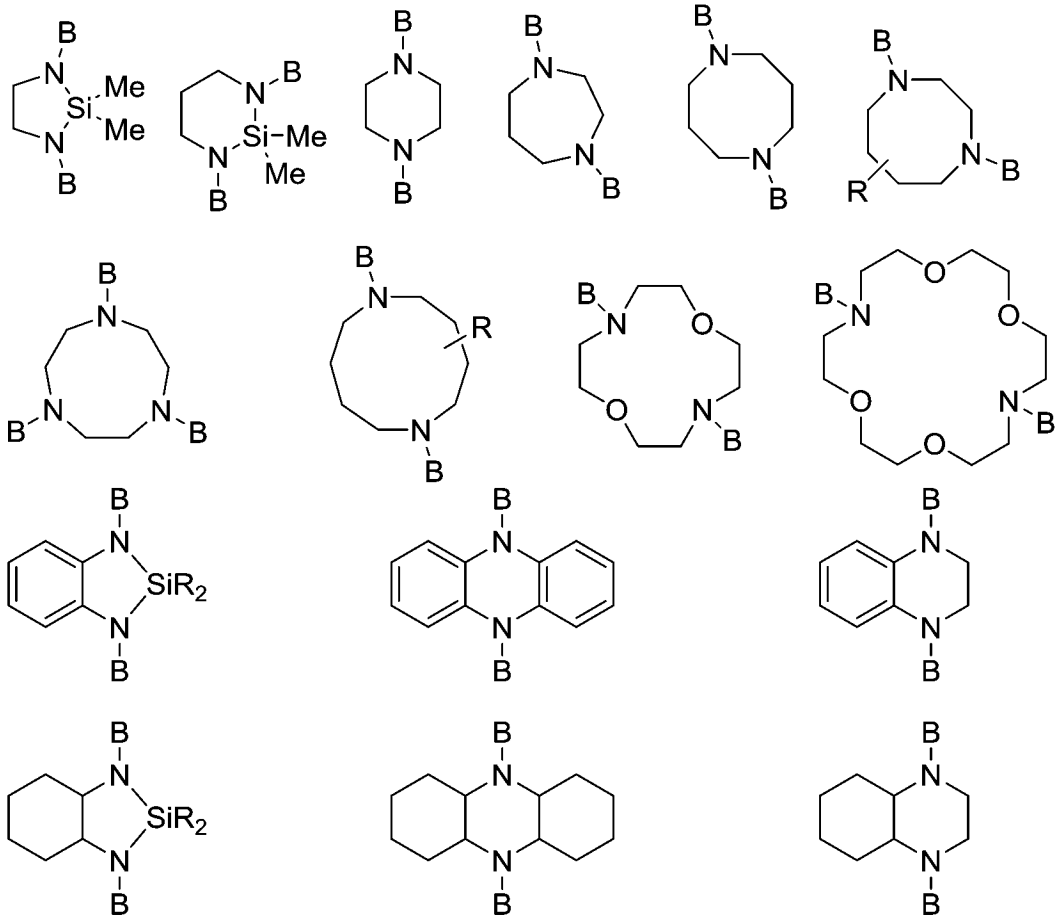
【0044】 式(5)之多乙烯基胺基矽烷具有至少兩個經至少一乙烯系不飽和矽基 B 取代之胺基。表述「基團 B 為胺基之取代基」或「經基團 B 取代之胺基」在本文中用於描述基團 B 與胺基之氮原子鍵結，即 $>\text{N-Si}(\text{R51})(\text{R52})(\text{R53})$ 。基團 A1 之胺基可經 0、1、或 2 個基團 B 取代。基團 A1 之所有胺基皆為三級胺基，即不攜帶氫原子之胺基。有機基 A1 較佳為不具有聚合氫之基團。表述「聚合氫」在本發明之上下文中用於表示不為惰性，即在共軛二烯諸如丁二烯或異戊二烯之陰離子聚合中反應的氫原子。有機基 A1 亦較佳為不具有親電子基團之基團。表述「親電子基團」在本發明之上下文中用於表示將在共軛二烯諸如丁二烯或異戊二烯之陰離子聚合中與作為模引發劑之正丁基鋰及/或活性鏈反應的基團。親電子基團包括：炔烴、(碳)陽離子、鹵素原子、Si-O、Si-S、Si-鹵素基團、金屬-C-基團、腓、(硫基)羧酸鹽、(硫基)羧酸酯、(硫基)酸酐、(硫基)酮、(硫基)醛、(硫基)氰酸鹽、(硫基)異氰酸鹽、醇、硫醇、(硫基)硫酸鹽、磺酸鹽、胺磺酸鹽、砒、亞砒、亞胺、酮縮硫醇、硫縮醛、肟、卡巴肟、碳化二醯亞胺、脲、胺酯、重氮鹽、胺甲酸鹽、醯胺、硝酮、硝基、亞硝胺、黃酸鹽、磷烷、磷酸鹽、磷化氫、膦酸鹽、硼酸、硼酸酯等。

【0045】 更佳的是，有機基 A1 為既不具有聚合氫又不具有親電子基團之基團。

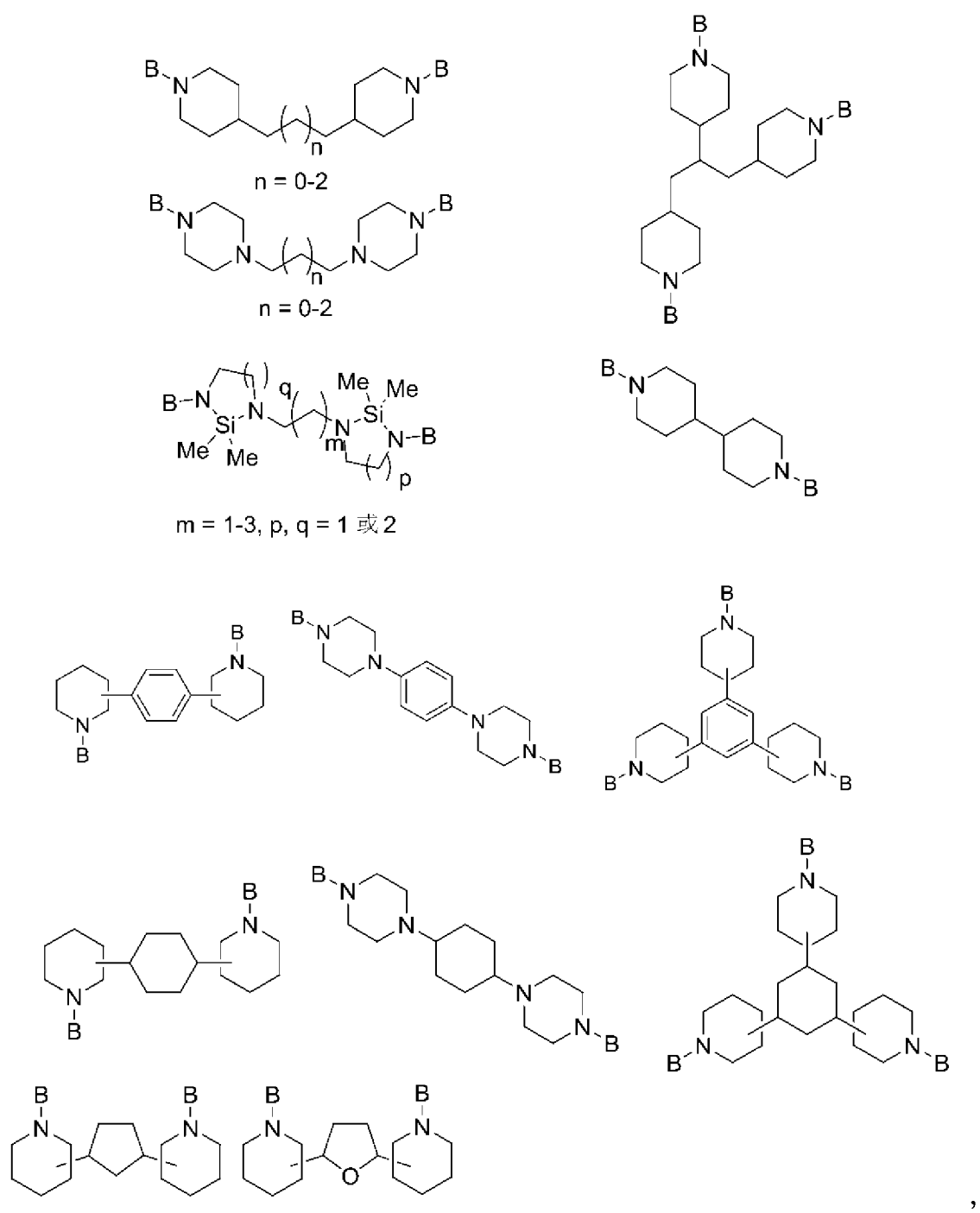
【0046】 在較佳實施例中，式(5)之多乙烯基胺基矽烷選自以下化合物：



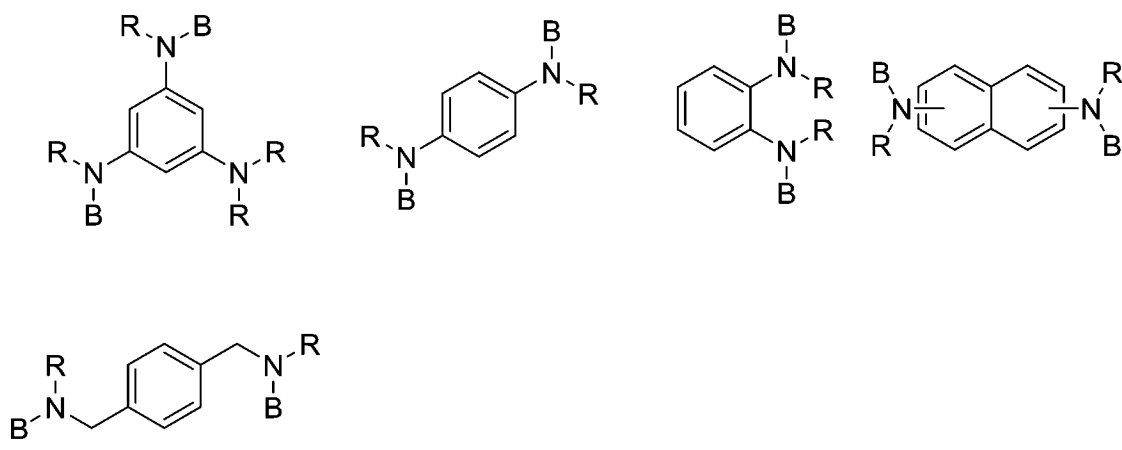
其中各 R 獨立地選自 B 及 C1-C6 烷基或苯甲基，且式(5)之限制及條件與基團 B 相同地應用。



其中 R 為 C1-C6 烷基，且式(5)之限制及條件與基團 B 相同地應用。

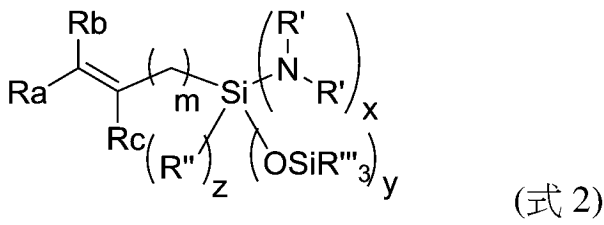


其中式(5)之限制及條件與基團 **B** 相同地應用。



其中各 R 獨立地選自 B、C1-C4 烷基、及苯基，且式(5)之限制及條件與基團 B 相同地應用。

(v) 根據式(2)之乙烯基矽烷



其中

R'獨立地選自 C₁-C₁₂ 烷基、C₂-C₁₂ 烯基、C₆-C₁₈ 芳基、及 C₇-C₁₈ 烷基芳基，其中兩個 R'基團可連接以形成環，且環除 Si 鍵結之氮原子之外可含有氧原子、氮原子、>N(C₁-C₆ 烷基、C₆-C₁₈ 芳基、C₇-C₁₈ 烷基芳基)、及硫原子中之一或多者；

R''選自 C₁-C₆ 烴基；

R''' 獨立地選自 C₁-C₁₈ 烴基；

R_a、R_b、及 R_c 獨立地選自氫、甲基、乙基、及乙烯基；

x 為選自 1 及 2 之整數；y 為選自 0、1、及 2 之整數；z 為選自 0、1、及 2 之整數；且 x+y+z = 3；

m 選自 0 及 1；限制條件為當 R_a、R_b、及 R_c 不為乙烯基時，m = 0。

【0047】 較佳的是，在階段(i)開始時提供全部量之單體。在替代性實施例中，亦可能的是在階段(i)開始時提供最少至少 25 重量%之單體以用於聚合反應，同

時在稍後時間添加剩餘部分的單體(即 0 至 75 重量%)。個別單體之量(即，丁二烯單體、視情況選用之芳族乙烯基化合物、視情況選用之 α 烯烴、及視情況選用之其他共軛二烯單體之量)使得本文所述之聚合過程產生聚合物(A)，其具有 55 至 100 重量%之衍生自丁二烯單體之單元，同時剩餘 0-45 重量%之結構單元衍生自視情況選用之芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及視情況選用之其他共軛二烯單體。

【0048】 階段(i)中所提供之較佳單體組成包括：以為 100:0 至 55:45 wt%-量比率之 1,3-丁二烯及苯乙烯；在替代性實施例中，較佳單體組成包括 1,3-丁二烯、異戊二烯、及苯乙烯。

【0049】 在本發明之較佳實施例中，該方法進一步包括官能基化高分子量二烯聚合物(A)及/或官能基化低分子量二烯聚合物(B)。此官能基化可藉由引入合適官能基之技術中已知之合適改質反應進行。用於此一官能基化之合適試劑包括官能基化引發劑、骨幹官能基化劑、以及端基官能化劑及偶合劑。出於本發明之目的，此類引發劑及試劑共同稱謂官能化組分。

鏈末端改質劑

【0050】 一或多種鏈末端改質劑可在本發明之聚合反應中藉由與本發明聚合物摻合物之聚合物鏈之末端反應來進一步控制聚合物摻合物性質。一般而言，諸如 WO2007/047943、WO2009/148932(NMP，環氧化物)、US6,229,036 (Degussa，氫硫基矽烷)、及 US2013/0131263 (Goodyear，矽氧基+三硫碳酸酯)中所揭示之矽烷-硫化物 ω 鏈末端改質劑可用於此目的，該等專利各自以全文引用之方式併入本文中。

【0051】 矽烷-硫化物 ω 鏈末端改質劑之較佳實例包括但不限於 $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{PrO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{PrO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-$

-S-SiMe₃、(BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃、(PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃、(BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃、(MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃、(PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃、(BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃、(MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃、(EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃、(PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃、(BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃、(MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(MeO)₂MeSi-CH₂-S-Si

Me_3 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-(CH}_2)_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2)_3\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2)_2\text{-S-SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-$

(CH₂)₂-S-SiMe₃、(PrO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(BuO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃、(MeO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃、(EtO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃、(PrO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃、(BuO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃、(MeO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(EtO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(PrO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(BuO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃、(MeO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(EtO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(PrO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(BuO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃、(MeO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(EtO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(PrO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(BuO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃、(MeO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(EtO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(PrO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(BuO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃、(MeO)Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃、(EtO)Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃、(PrO)Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃、(BuO)Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃、(MeO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(EtO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(PrO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(BuO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃、(MeO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(EtO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(PrO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(BuO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃、(MeO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(EtO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(PrO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(BuO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu、(MeO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu、(MeO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(EtO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(PrO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu、(BuO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu。

【0052】 最佳的是，矽烷-硫化物 ω 鏈末端改質劑選自 $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{tBu}$ 、 $(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{tBu}$ 、及其混合物。

【0053】 在聚合期間，鏈末端改質劑可間歇(或在定時或不定時間隔下)或連續添加，但較佳在多於 80%之聚合轉化率下，且更佳在多於 90%之轉化率下添加。較佳的是，大量聚合物鏈末端在與鏈末端改質劑反應之前未封端；即，存在活聚合物鏈末端且其能夠與改質劑反應。較佳的是，在第二階段配給引發劑之後添加鏈末端改質劑。

耦合劑

【0054】 為進一步控制聚合物分子量及聚合物性質，可在本發明程序中使用偶合劑(「連接劑」)作為視情況選用之組分。與相同分子量之非偶合基本上線性聚合物大分子相比，偶合劑將藉由減少彈性體聚合物之遊離鏈末端來減少遲滯損失及/或降低聚合物溶液黏度。諸如四氯化錫之偶合劑可官能化聚合物鏈末端並與彈性體組成物之組分反應，例如與填料或聚合物之不飽和部分反應。示範性偶合劑描述於以下專利中：US 3,281,383、US 3,244,664、及 US 3,692,874 (例如，四氯矽烷)；US 3,978,103 及 US 6,777,569 (嵌段巰基矽烷)；US 3,078,254 (多鹵素取代之烴，諸如 1,3,5-三(溴甲基)苯)；US 4,616,069 (錫化合物及有機胺基或胺化合物)；及 US 2005/0124740。一般而言，在添加偶合劑之前、期間、或之後添加鏈末端改質劑，並且改質反應較佳在添加偶合劑之後進行。更佳的是，在第二階段給配引發劑之後且在添加鏈末端改質劑之前添加偶合劑。

官能化引發劑

【0055】 實用之引發劑包括 WO2014/040640 中所述之胺基矽烷聚合引發劑及 WO2015/010710 中所述之聚合引發劑。

【0056】 如上文所述，發現如本文所述之方法允許提供當用於製造物品諸如輪胎時尤其有價值的合成橡膠摻合物。

【0057】 在第二態樣中，本發明因此亦關於合成橡膠摻合物，其可根據本文所述之方法獲得。

【0058】 在較佳實施例中，合成橡膠摻合物包含

(a) 100 重量份高分子量二烯聚合物(A)，其具有衍生自丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基化合物、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單元，其進一步具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)，且其中 65 重量%或更多之該等二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；

且

(b) 0.01 至 20 重量份低分子量二烯聚合物(B)，其具有衍生自丁二烯單體以及視情況 α 烯烴及其他共軛二烯單體之單元，且其進一步具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)。

【0059】 其他較佳實施例係關於包含 0.1-10 重量份低分子量二烯聚合物(B)及 99.9-90 重量份高分子量二烯聚合物(A)、更佳 0.5-5 份(B)及 99.5-95 份(A)之合成橡膠摻合物。

【0060】 在尤其較佳實施例中，本文所述之合成橡膠摻合物之二烯聚合物(A)具有 60,000 至 750,000 g/mol、更佳 65,000 至 500,000 g/mol、甚至更佳 70,000 至 250,000 g/mol、最佳 100,000 至 180,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)，及/或 100,000 至 700,000、較佳 150,000 至 600,000、最佳 280,000 至 500,000 g/mol 之重量平均分子量，及/或 1.8 至 4.5、較佳 2.8-3.8 之多分散性 Mw/Mn。

【0061】 在另一態樣中，本發明係關於包含本文所述之摻合物之橡膠組成物。此一橡膠組成物可進一步包含一或多種可選自由以下組成之群之額外橡膠組分：苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、合成異戊二烯橡膠、及天然橡膠。

【0062】 在本發明之此態樣之尤其較佳實施例中，橡膠組成物進一步包含填料。合適填料之實例包括但不限於碳黑(包括導電性碳黑)、碳奈米管(CNT)(包括離散 CNT、中空碳纖維(HCF)及、攜帶一或多個官能基(諸如羥基、羧基、及羰基)之改質 CNT)、石墨、石墨烯(包括離散石墨烯薄層)、二氧化矽、碳-二氧化矽雙相填料、黏土(包括層化矽酸鹽)、碳酸鈣、碳酸鎂、木質素、非晶填料(諸如介於玻璃粒子之填料、基於澱粉之填料)、及其組合。合適填料之其他實例描述於 WO 2009/148932 中，該專利以全文引用之方式併入本文中。

【0063】 合適之碳黑之實例包括但不限於習知地藉由熔爐法製造之碳黑，例如具有氮吸附比表面積 50-200 m^2/g 及 DBP 吸油量 80-200 ml/100 公克之碳黑，諸如 FEF、HAF、ISAF、或 SAF 類之碳黑以及導電性碳黑。在一些實施例中，使用高凝聚型碳黑。碳黑通常以每 100 重量份之總聚合物，2 重量份至 100 重量份、或 5 重量份至 100 重量份、或 10 重量份至 100 重量份、或 10 重量份至 95 重量份之量加以使用。

【0064】 適合二氧化矽填料之實例包括但不限於濕法二氧化矽、乾法二氧化矽及合成矽酸鹽型二氧化矽。具有小粒子直徑及高表面積之二氧化矽展現高加強效應。小直徑高凝聚型二氧化矽(即具有大表面積及高吸油性)在聚合物組成物中展現出色分散性，從而產生優越可處理性。就初級粒子直徑而言，二氧化矽之平均粒子直徑可為 5 nm 至 60 nm、更佳 10 nm 至 35 nm。二氧化矽粒子之比表面積(藉由 BET 法所量測)可為 35 m^2/g 至 300 m^2/g 。二氧化矽通常以每 100 重量份之總聚合物，10 重量份至 150 重量份、或 30 重量份至 130 重量份、或 50 重量份至 130 重量份之量加以使用。

【0065】 儘管出於本發明之目的之最佳填料為二氧化矽，但是二氧化矽填料可與包括但不限於碳黑、碳奈米管、碳-二氧化矽雙相填料、石墨烯、石墨、黏土、碳酸鈣、碳酸鎂、及其組合之其他填料組合使用。

【0066】 碳黑及二氧化矽可一起添加，在該情況下，碳黑及二氧化矽之總量為每 100 重量份之總聚合物 30 重量份至 150 重量份、或 50 重量份至 150 重量份。

【0067】 碳-二氧化矽雙相填料為藉由在碳黑之表面上塗佈二氧化矽製得之所謂二氧化矽塗佈之碳黑，且可以商標 CRX2000、CRX2002 或 CRX2006(Cabot Co.之產品)購得。碳-二氧化矽雙相填料以與以上關於二氧化矽所述相同之量添加。

【0068】 在本發明之另一態樣中，本揭露係關於一種製備交聯橡膠組成物之方法。此方法包含以下步驟，將一或多種硫化劑添加至本發明之合成橡膠摻合物或本文所述之橡膠組成物，並交聯該組成物。

【0069】 硫、充當硫供體之含硫化合物、硫加速劑系統、及過氧化物為最常見硫化劑。充當硫供體之含硫化合物之實例包括但不限於二硫代二嗎啉(DTDM)、二硫化四甲基秋蘭姆(TMTD)、二硫化四乙基秋蘭姆(TETD)、及四硫化二五亞甲基秋蘭姆(DPTT)。硫加速劑之實例包括但不限於胺衍生物、胍衍生物、醛胺縮合產物、噻唑、秋蘭姆硫化物、二硫代胺基甲酸酯、及硫代磷酸酯。用作硫化劑之過氧化物之實例包括但不限於二第三丁基-過氧化物、二(第三丁基-過氧基-三甲基-環己烷)、二(第三丁基-過氧基-異丙基-)苯、二氯-苯甲醯基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、第三丁基-異丙苯基-過氧化物、及二甲基-二(第三丁基-過氧基)己烷、二甲基-二(第三丁基-過氧基)己炔及二(第三丁基-過氧基)戊酸丁酯(Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000)。關於硫化劑之其他實例及附加資訊可參見於 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 第 3 版, (Wiley Interscience, N.Y. 1982), 第 20 期, 第 365-468 頁(特定言之，「Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials」第 390-402 頁)。

【0070】 碲烯醯胺型、胍型、或秋蘭姆型硫化加速劑可連同如所需要之硫化劑一起使用。可視情況添加其他添加劑，諸如鋅白、硫化助劑、防老化劑、加

工佐劑、及其類似物。硫化劑通常以 100 重量份總彈性聚合物，0.5 至 10 重量份，且在一些較佳實施例中 1 至 6 重量份之量添加至聚合物組成物中。交聯加速劑之實例及關於總聚合物所添加之交聯加速劑之量在國際專利公開案第 WO 2009/148932 號中給出。硫加速劑系統可或可不包含氧化鋅。較佳的是，氧化鋅用作硫加速劑系統之組分。

【0071】 本發明進一步關於固化橡膠組成物，其可藉由上文涉及交聯本文所討論之組成物之步驟的方法獲得。

【0072】 此外，本發明係關於物品，其包含該聚合物組成物，該聚合物組成物包含根據本發明之聚合物摻合物，或可根據上文所述之方法獲得之該交聯彈性聚合物。在較佳實施例中，根據本發明之物品為輪胎、輪胎面、輪胎側壁、傳送帶、密封件、或軟管。根據本發明之尤其較佳物品為卡車輪胎。

實例

【0073】 提供以下實例以進一步說明本發明，且其不應解釋為本發明之限制。室溫或環境溫度係指約 20°C 之溫度。在排除水分及氧之情況下，在氮氣氛圍中執行所有聚合。

測試方法

尺寸排阻層析法

【0074】 基於聚苯乙烯標準，使用尺寸排阻層析法(SEC)測量聚合物之分子量及分子量分佈各自。將各聚合物樣品(9 至 11 mg)溶解於四氫呋喃(10 mL)中以形成溶液。使用 0.45 μm 過濾器過濾溶液。將 100- μL 樣品饋入至 GPC 柱(具有 3 PLgel 10 μm MIXED-B 柱之 Hewlett Packard 系統 1100)中。將折射率偵測用作分析分子量之偵測器。基於以 Polymer Laboratories 之 EasiCal PS1 (Easy A 及 B)聚丙烯標準之校準，呈聚苯乙烯計算分子量。基於聚苯乙烯標準給出數目平均分子量(M_n)圖及重量平均分子量(M_w)圖。將分子量分佈表述為分散度 $D = M_w/M_n$ 。

測量單體轉化之分析

【0075】藉由在聚合結束時測量聚合物溶液之固體濃度(TSC)確定單體轉化。藉由 $TSC\ max = (mBd + mSt) / (mBd + mSt + m\ 極性劑 + mNBL + m\ 環己烷) \times 100\%$ ，對於最終聚合物，在裝填之丁二烯(mBd)及苯乙烯(mSt)之 100 wt% 轉化下獲得最大固體含量。取決於預期單體轉化，將在約 1 g 至約 10 g 之範圍內的聚合物溶液樣品從反應器吸出直接至 200-mL 填充有乙醇(50 mL)之錐形燒瓶中。在取樣之前(「A」)及在取樣之後(「B」)確定填充之錐形燒瓶之重量。將沉澱之聚合物藉由在已稱重紙濾器(超細玻璃纖維紙(Micro-glass fiber paper), 90 mm, MUNKTELL, 重量「C」)上之過濾自乙醇移除，在 140°C 下乾燥，使用水份分析儀 HR73 (Mettler-Toledo)直至達成在 140 秒內小於 1 mg 之質量損失。最終，在 90 秒內小於 1 mg 之質量損失下使用關閉執行第二乾燥期，以獲得紙濾器上乾燥樣品之最終質量「D」。呈 $TSC = (D - C) / (B - A) \times 100\%$ 計算樣品中之聚合物含量。呈 $TSC / TSC\ max \times 100\%$ 計算最終單體轉化。

玻璃(轉移)溫度Tg 之測量

【0076】在以下條件下，如 ISO 11357-2 (1999)中所述，使用 DSC Q2000 裝置 (TA instruments)確定玻璃轉移溫度：

- 重量：約 10 - 12 mg；
- 樣品容器：標準氧化鋁托盤；
- 溫度範圍：(-140 - 80)°C；
- 加熱速率：10 或 20 K/min；
- 冷卻速率：自由冷卻；
- 沖洗氣體：20 ml Ar/min；
- 冷卻劑：液態氮；
- 評估方法：反曲方法。

【0077】 各樣品至少測量一次。測量含有兩個加熱輪次。將第二輪加熱用於確定玻璃轉移溫度。

1H-NMR

【0078】 使用 1H-NMR、使用 NMR 光譜儀 BRUKER Avance 400 (在 400 MHz 下)、5-mm 雙偵測探針測量乙烯基及總苯乙烯含量。將 CDCl₃/TMS 以重量比 0.05%:99.95%用作溶劑。

13C-NMR

【0079】 使用 13C-NMR、使用 NMR 光譜儀 BRUKER Avance 400 (在 100 MHz 下)、5-mm 雙偵測探針測量丁二烯流份之反式含量。將 CDCl₃/TMS 以重量比 0.05%:99.95%用作溶劑。

流變性質之測量

【0080】 使用轉子較少之剪切流變計(MDR 2000 E)進行根據 ASTM D 5289-95 之非硫化流變性質之量測以表徵固化特性，特別是固化時間(t₉₅)。「t₉₅」時間為硫化反應達成 95%轉化所需之各別時間。

硫化橡膠化合物性質

【0081】 針對 DIN 磨損、拉伸強度、及 tan δ 之測量，在 160°C 硫化試片直到 t₉₅。

拉伸強度及模數

【0082】 根據 ASTM D 412 在 Zwick Z010 上測量拉伸強度。

磨損

【0083】 根據 DIN 53516(1987-06-01)量測 DIN 磨損。值越大，耐磨性越低。

損失因數 tan δ

【0084】 在 60°C 下，使用 Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (Germany)製造之動態光譜儀 Eplexor 150N/500N，應用在 2 Hz 之頻率下 1 %之拉伸動態應變，

測量損失因數 $\tan \delta$ (亦稱為「 $\tan d$ 」)。

引發劑形成：

【0085】 根據文獻過程(即 US7285605B1)製備形成引發劑(IT)之主要反式-1,4-聚丁二烯結構。由二(乙二醇)乙醚之鋇鹽(BaDEGEE, 0.33 當量)、三正辛基鋰(TOA, 1.33 當量)、及正丁基鋰(NB, 1 當量)製備引發劑。該過程由三組分形成程序組成。有利的是, 將呈乙苯溶液之 BaDEGEE (0.813 mmol/g)及呈正己烷溶液之 TOA (0.68 mmol/g)與 10 g 環己烷混合在一起, 且在 60°C 下接觸 30 分鐘。然後, 添加呈環己烷溶液之正丁基鋰(NB, 1 當量)(3.1 mmol/g)作為第三引發劑組分, 且與所得化合物混合物一起再老化 5-7 分鐘, 且將引發劑混合物轉移至量筒中以用於聚合。

聚合物製備

聚合過程 1：比較實例 EA18

【0086】 將環己烷(表 1 中給出之量)、起始丁二烯(15%表 1 中給出之量)、及苯乙烯(表 1 中給出之量)裝填至已抽空之 101 反應器中並且將經攪拌之混合物加熱至 80°C。將正丁基鋰逐滴裝填以與雜質反應, 直至反應混合物之顏色變成淺黃色(滴定)。然後, 立即裝填對應於聚合物之目標分子量的製法量引發劑(參見引發劑形成)以起始聚合。將裝填引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。與裝填引發劑同時, 藉由加熱反應器壁將溫度在 30 min 內增加至 110°C 之最終聚合溫度, 且歷經 30 min 裝填增量丁二烯(42.5%表 1 中給出之量)。在裝填完成之後, 將混合物在 110°C 下再攪拌 30 min, 之後歷經 30 min 裝填剩餘丁二烯(42.5%表 1 中給出之量)。在 110°C 下, 在裝填甲醇之情況下, 再攪拌 60 min 之後, 終止反應。用 Irganox 1520D 穩定聚合物溶液, 藉由蒸汽汽提回收聚合物並乾燥直至獲得 < 0.6% 殘餘揮發性物之含量。樣品之完整資料集在表 1 中給出。

聚合過程 2：本發明 EA19 之實例

【0087】 將環己烷(表 1 中給出之量)、起始丁二烯(15%表 1 中給出之量)、及苯乙烯(表 1 中給出之量)裝填至已抽空之 101 反應器中並且將經攪拌之混合物加熱至 80°C。將正丁基鋰逐滴裝填以與雜質反應，直至反應混合物之顏色變成淺黃色(滴定)。然後，立即裝填對應於聚合物之目標分子量的制法量引發劑(參見引發劑形成)以起始聚合。將裝填引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。與裝填引發劑同時，藉由加熱反應器壁將溫度在 30 min 內增加至 110°C 之最終聚合溫度，且歷經 30 min 裝填增量丁二烯(42.5%表 1 中給出之量)。在裝填完成之後，將混合物在 110°C 下再攪拌 30 min，之後歷經 30 min 裝填剩餘丁二烯(42.5%表 1 中給出之量)。在 110°C 下再攪拌 30 min 之後，配給額外量之正丁基鋰(表 1 中給出之量)。將混合物在 110°C 下再攪拌 20 min，之後在裝填甲醇之情況下終止聚合。用 Irganox 1520D 穩定聚合物溶液，藉由蒸汽汽提回收聚合物並乾燥直至獲得< 0.6%殘餘揮發性物之含量。樣品之完整資料集在表 1 中給出。

聚合過程 3：比較實例 fx EA57

【0088】 將環己烷(表 1 中給出之量)、起始丁二烯(29.0 %表 1 中給出之量)、及苯乙烯(表 1 中給出之量)裝填至已抽空之 101 反應器中並且將經攪拌之混合物加熱至 80°C。將正丁基鋰逐滴裝填以與雜質反應，直至反應混合物之顏色變成淺黃色(滴定)。然後，立即裝填對應於聚合物之目標分子量的製法量引發劑(參見引發劑形成及表 1)以起始聚合。將裝填引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。與裝填引發劑同時，藉由加熱反應器壁將溫度在 30 min 內增加至 110°C 之最終聚合溫度。自聚合開始 15 min 之後，歷經 15 min 裝填增量丁二烯(32.9%表 1 中給出之量)。在裝填完成之後，將混合物在 110°C 下再攪拌 10 min，之後歷經 20 min 裝填第二增量丁二烯(24.1%表 1 中給出之量)。將混合物在 110°C 下再攪拌 10 min，之後歷經 25 min 裝填第三增量丁二烯(11.5%表 1 中給出之量)。將混合物在 110°C 下再攪拌 20 min，之後配給丁二烯(1.2%表 1 中給出之量)，且在

110°C下攪拌 1 min 之後，裝填 SnCl_4 (表 1 中給出之量)。將混合物在 110°C 下再攪拌 15 min，之後配給殘餘丁二烯(1.3%表 1 中給出之量)。在 110°C 下攪拌 5 min 之後，裝填 **2f** (表 1 中給出之量)，且將混合物在 110°C 下再攪拌 20 min。藉由裝填甲醇終止聚合。用 Irganox 1520D 穩定聚合物溶液，藉由蒸汽汽提回收聚合物並乾燥直至獲得< 0.6%殘餘揮發性物之含量。樣品之完整資料集在表 7 中給出。

聚合過程 4：本發明 fx HEA99 之實例

【0089】 將環己烷(表 1 中給出之量)、起始丁二烯(29.0 %表 1 中給出之量)、及苯乙烯(表 1 中給出之量)裝填至已抽空之 5 l 反應器中並且將經攪拌之混合物加熱至 65°C。將正丁基鋰逐滴裝填以與雜質反應，直至反應混合物之顏色變成淺黃色(滴定)。然後，立即裝填對應於聚合物之目標分子量的製法量引發劑(參見引發劑形成及表 1)以起始聚合。將裝填引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。與裝填引發劑同時，藉由加熱反應器壁將溫度在 15 min 內增加至 100°C 之最終聚合溫度。自聚合開始 15 min 之後，歷經 15 min 裝填增量丁二烯(32.9%表 1 中給出之量)。在裝填完成之後，將混合物在 100°C 下再攪拌 10 min，之後歷經 20 min 裝填第二增量丁二烯(24.1%表 1 中給出之量)。將混合物在 100°C 下再攪拌 10 min，之後歷經 25 min 裝填第三增量丁二烯(11.5%表 1 中給出之量)。將混合物在 100°C 下再攪拌 30 min，之後配給正丁基鋰(表 1 中給出之量)。將混合物在 100°C 下再攪拌 30 min，之後配給丁二烯(1.2%表 1 中給出之量)，且在 100°C 下攪拌 1 min 之後，裝填 SnCl_4 (表 1 中給出之量)。將混合物在 100°C 下再攪拌 15 min，之後配給殘餘丁二烯(1.3%表 1 中給出之量)。在 110°C 下攪拌 5 min 之後，裝填 **2f** (表 1 中給出之量)，且將混合物在 100°C 下再攪拌 20 min。藉由裝填甲醇終止聚合。用 Irganox 1520D 穩定聚合物溶液，藉由蒸汽汽提回收聚合物並乾燥直至獲得< 0.6%殘餘揮發性物之含量。樣品之完整資料集在表 7 中給出。

表 1：聚合及聚合物資料

	EA18	EA19	EA57	HEA99
環己烷[g]	4264	4264	4232	2215
丁二烯[g]	490	490	571	220
苯乙烯[g]	148	148	63	24.6
第一階段引發劑[mmol] ¹	IT 6.37	IT 6.37	IT 7.02	IT 2.70
第二階段引發劑[mmol] ¹	-	NB 7.71	-	NB 2.65
改質劑[mmol]	-	-	SnCl ₄ 0.53 2f 6.06	SnCl ₄ 0.43 2f 6.14
Mn [kg/mol]	148	153	150	118
乙烯基含量[%]	6.3	6.3	5.2	5.6
反式含量[%] ³	75.3	75.8	76.0	77.0
苯乙烯含量[%]	22	23.3	9.0	9.7
M _L [MU] ²	44.3	43.3	52.7	44.5

¹ mmol 係指正丁基鋰之量，² 凝聚之後直接，³ 基於總聚丁二烯流份，NB=正丁基鋰，IT=由含 NB (1 當量)、TOA (1.33 當量)、及 BaDEGEE (0.33 當量)之環己烷組成之執行引發劑混合物，2f=3-甲氧基-3,8,8,9,9-五甲基-2-氧雜-7-硫-3,8-二矽癸烷

聚合物組成物及對應硫化橡膠之經由 2 步驟混配/交聯之製備

【0090】 使用上文所述之溶液苯乙烯丁二烯聚合物(SSBR)材料製備根據本發明之聚合物組成物。藉由根據標準兩步驟化合物製法中表 2 中所述之配方與作為填料之二氧化矽於包含轉子型班布里混合機(Banbury)之內部實驗室混合機(總室體積為 370 cm³)中混配聚合物組成物。

【0091】 所用之試劑界定於表 2 中。製法(A)用於碳黑(CB)配方(EA18 及 EA19)，製法(B)用於二氧化矽配方(EA57 及 HEA99)。

1. 混合步驟	(A) 量(phr)	(B) 量(phr)
SSBR	40 ¹	40
NR (SVR10)	60	60
Ultrasil 7000GR	-	50
矽烷(Si75)	-	4.31
IRB8 (國際參考碳黑，Sid Richardson)	50	10
硬脂酸	1.5	1.0
Dusantox 6PPD	-	2
Antilux 蠟 654	-	1.5
氧化鋅	3	2
柔軟劑(TDAE, Vivathec500)	5	5
2. 混合步驟		

硫	1.63	1.32
加速劑(TBBS)	0.93	1.42
加速劑(DPG)	-	1.42

【0092】 使用初始溫度 60°C 執行第一混合步驟。在添加聚合物組成物、填料、及步驟 1 之配方中所述之所有其他成分之後，控制內部混合機之轉子速度以達到在 145°C-160°C 之間的溫度範圍。第一步驟之總混合時間為 7 min (CB)或 8 min (二氧化矽)。在傾卸化合物之後，將混合物冷卻並儲存以用於鬆弛，之後在第二混合步驟中添加固化系統。

【0093】 在初始溫度 50°C 下在相同設備中進行第二混合步驟。添加第一混合步驟之化合物、作為硫化劑之硫、及加速劑 TBBS 並混合總計 3 min 的時間。

交聯聚合物組成物(硫化橡膠)之性能：

【0094】 接著，分析根據本發明之交聯聚合物組成物(硫化橡膠)之關鍵性能屬性。對應測試之結果顯示於表 3 中。

【0095】 如以下表 3 中所示，發現，當與包含苯乙烯-丁二烯-共聚物而不含低分子量組分(B)之聚合物組成物(實例 EA18 及 HEA57)比較時，聚合物組成物(其包含根據本發明之聚合物摻合物(實例 EA19 及 HEA99))之特徵在於顯著改良之在 60°C 下的 $\tan \delta$ (其為輪胎滾動阻力之實驗室預測因子)以及顯著改良之磨損損失(即在 DIN 方法之測量誤差內)及類似的機械性質(拉伸強度及斷裂伸長度)。

	比較 EA18/NR ¹	發明 EA19/NR ¹	比較 HEA57/NR ²	發明 HEA99/NR ²
化合物資料				
化合物慕尼黏度[MU]	48.4	50.3	63.5	68.3
固化特徵				
t _{s1} [min]	6.3	6.9	3.0	2.9
t _{s2} [min]	9.3	9.5	4.3	4.0
t10 [min]	8.7	8.9	4.1	3.8
t25 [min]	10.7	10.6	5.5	4.9
t50 [min]	12.3	12.3	6.3	5.5
t90 [min]	19.2	19.1	10.9	8.9
t95 [min]	22.2	22.3	13.8	11.5
硫化橡膠特徵 ²				
DIN 磨損	100	105	100	106
斷裂伸長度	100	98	100	98

	比較 EA18/NR ¹	發明 EA19/NR ¹	比較 HEA57/NR ²	發明 HEA99/NR ²
抗拉強度	100	97	100	105
在 60℃ 下之 Tanδ	100	106	100	125

¹ CB 中之配方，² 二氧化矽中之配方，³ 指數：相較於比較實例(= 100)之改良百分比，越高越好



201910355

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

用於輪胎之原位聚合物摻合物

【英文發明名稱】

IN-SITU POLYMER BLEND FOR A TIRE

【中文】

本發明係關於一種用於製備合成橡膠摻合物之方法，其中該摻合物包含具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)且反式含量高之高分子量二烯聚合物(A)以及具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)之低分子量二烯聚合物(B)。本發明進一步關於合成橡膠摻合物，其可根據本文所述之方法獲得；以及包含該摻合物之橡膠組成物及諸如輪胎之物品。

【英文】

The present invention relates to a method for the preparation of a synthetic rubber blend, wherein the blend comprises a high molecular weight diene polymer (A) having a number average molecular weight (Mn) of from 50,000 to 1,000,000 g/mol with a high trans content as well as a low molecular weight diene polymer (B) having a number average molecular weight (Mn) of from 250 to 10,000 g/mol. The present invention further relates to synthetic rubber blends that are obtainable according to the method described herein; as well as to rubber compositions comprising the blend and articles such as tires.

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種用於製備合成橡膠摻合物之方法，該摻合物包含

高分子量二烯聚合物(A)，其衍生自丁二烯單體、以及視情況 α 烯烴及其他共軛二烯單體，

聚合物(A)，其具有 55-100 重量%之衍生自丁二烯單體之單元；及 0-45 重量%之衍生自芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單元，

聚合物(A)，其進一步具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量 (Mn)，

其中 65 重量%或更多之該等丁二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；

及低分子量二烯聚合物(B)，其具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量 (Mn)，

其中該方法包含以下步驟：

於有機溶劑中，在至少一種聚合引發劑存在下，陰離子聚合丁二烯單體以及視情況一或多種選自以下之單體：芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體，

其中該聚合該等丁二烯單體以及視情況該等芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之步驟包含

(i) 第一階段，提供丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體、及包含有機鋰化合物、IIa 族金屬鹽、及有機鋁化合物之第一部分聚合引發劑，且聚合該丁二烯單體至轉化率為 80%，較佳 90%，以得到高分子量二烯聚合物(A)，其中 65 重量%或更多之該等丁二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；

及(ii)後續第二階段，添加包含有機鋰化合物之第二部分聚合引發劑

且聚合以獲得該高分子量二烯聚合物(A)及該低分子量二烯聚合物(B)之該摻合物。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項之方法，其中階段(i)中所用之該聚合引發劑包含作為該有機鋰化合物之正丁基鋰、作為該 IIa 族金屬鹽之二(乙二醇)乙醚之鋇鹽、及作為該有機鋁化合物之三-正辛基鋰。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之方法，其中該等丁二烯單體及/或該視情況選用之其他共軛二烯單體係選自 1,3-丁二烯、2-烷基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-庚二烯、1,3-辛二烯、2-甲基-2,4-戊二烯、環戊二烯、2,4-己二烯、及/或 1,3-環辛二烯，較佳選自 1,3-丁二烯及/或 2-甲基-1,3-丁二烯；及/或其中該等乙烯基芳族單體係選自苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、芪、2,4-二異丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、乙烯基苯甲基二甲胺、(4-乙烯基苯甲基)二甲胺基乙醚、N,N-二甲胺基乙基苯乙烯、N,N-雙-(三烷基矽基)胺基苯乙烯、第三丁氧基苯乙烯、乙烯基吡啶、及/或二乙烯基苯。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中聚合物(A)及/或聚合物(B)係藉由添加至少一種官能基化組分並與其反應來改質。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之方法，其中該聚合該等丁二烯單體以及視情況該一或多種芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之步驟之該第一階段及/或該第二階段係在 60-150°C 之溫度下進行。

【第 6 項】一種合成橡膠摻合物，其可根據如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之方法獲得。

【第 7 項】如申請專利範圍第 6 項之合成橡膠摻合物，其中該摻合物包含

(c) 100 重量份高分子量二烯聚合物(A)，其具有衍生自丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單元，其進一步具有 50,000 至 1,000,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)，且其中 65 重量%或更多之該等二烯單體係以反式異構物之形式結合至該等聚合物鏈中；

及

(d) 0.01 至 20 重量份低分子量二烯聚合物(B)，其具有衍生自丁二烯單體以及視情況芳族乙烯基單體、 α 烯烴、及其他共軛二烯單體之單元，且其進一步具有 250 至 10,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)。

【第 8 項】 如申請專利範圍第 6 項或第 7 項之合成橡膠摻合物，其中二烯聚合物(A)具有 100,000 至 180,000 g/mol 之數目平均分子量(Mn)、及/或 280,000 之 500,000 g/mol 之重量平均分子量、及/或 2.8-3.8 之多分散性 M_w/M_n 。

【第 9 項】 一種橡膠組成物，其包含如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項之摻合物。

【第 10 項】 如申請專利範圍第 9 項之橡膠組成物，其進一步包含一或多種選自由以下組成之群之額外橡膠：苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、合成異戊二烯橡膠、及天然橡膠。

【第 11 項】 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項之橡膠組成物，其進一步包含填料，較佳為二氧化矽。

【第 12 項】 一種用於製備交聯橡膠組成物之方法，該方法包含以下步驟，將一或多種硫化劑添加至如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中任一項之合成橡膠摻合物或申請專利範圍第 9 項至第 11 項中任一項之橡膠組成物中且交聯該組成物。

【第 13 項】 一種固化橡膠組成物，其可根據如申請專利範圍第 12 項之方法獲得。

【第 14 項】 一種物品，其包含如申請專利範圍第 13 項之固化橡膠組成物。

【第 15 項】 如申請專利範圍第 14 項之物品，其中該物品為輪胎、輪胎面、輪胎側壁、傳送帶、密封件、或軟管。