【發明說明書】

【中文發明名稱】

橡膠之製造中特定胺基矽基單體之用途

【英文發明名稱】

USE OF SPECIFIC AMINOSILYL MONOMERS IN THE MANUFACTURE OF RUBBER

【技術領域】

【0001】 本發明係關於彈性聚合物特別是橡膠之製造中特定胺基矽基單體之用途。具體而言，本發明係關於一種用於製備彈性聚合物之程序，其設計共聚合該等胺基矽基單體；因此獲得或可獲得之該彈性聚合物；非硫化及硫化聚合物組成物，其包含該彈性聚合物；及物品，其包含一或多種由該硫化聚合物組成物形成之組分。

【先前技術】

【0002】 乙烯基矽烷單體，具體而言胺基乙烯基矽烷，習知用作彈性聚合物(橡膠)中之改質劑，特別是骨幹-改質劑。即，(骨幹)改質實現聚合物與填料在橡膠硫化中之改性反應及相互作用，如在輪胎中所用。然而，自含胺之胺基乙烯基矽烷釋放之二級胺可潛在地導致亞硝胺之形成，其當自橡膠產品諸如輪胎滲出時，具有致癌可能。就此而言，TRGS-552 (「Technische Regeln fuer Gefahrstoffe」，Technical Rules for Hazardous Substances)適用。

【0003】 DE 32 43 141 描述特定的硫化加速劑，其係基於且尤其衍生於二級胺，使得硫化加速劑當用於製造橡膠產品時，不生成致癌的亞硝胺。

【0004】 胺基乙烯基矽烷在橡膠領域中用作二烯單體諸如丁二烯(視情況連同芳族乙烯基單體諸如苯乙烯)聚合以產生橡膠中的改質單體，該橡膠可有利地用於製造省油(fuel-efficient)橡膠的橡膠。獲得省油輪胎之一種方法在於生產具有

減小的遲滯損失之輪胎調配物。交聯彈性體聚合物組成物之遲滯損失與其在 60℃下之 tan δ 值相關(參見 ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties-part 1: General guidance)。一般而言，在 60℃下之 tan δ 值相對較小之硫化彈性體聚合物組成物因具有較低遲滯損失而較佳。在最終輪胎產品中，此轉化成較低滾動阻力及較佳燃料經濟性。相反，在 0℃下較低的 tan δ 值對應於輪胎產品之濕抓持力劣化，且一般認為較低滾動阻力輪胎可以在以濕抓持力劣化為代價時獲得。例如，若在無規溶液苯乙烯-丁二烯橡膠(無規 SSBR)中，聚苯乙烯單元濃度相對於總聚丁二烯單元濃度降低，則 SSBR 玻璃轉移溫度降低，且因此在 60℃下之 tan δ 與在 0℃下之 tan δ 兩者均降低，從而對應於輪胎之滾動阻力提高及濕抓持力性能劣化。因此，當準確地評價橡膠硫化性能時，在 60℃下之 tan δ 與在 0℃下之 tan δ 應當連同輪胎生熱性一起監測。

【0005】 WO2015/055252 描述乙烯基矽烷化合物，其可實用作共軛二烯單體聚合以產生彈性聚合物中的改質單體，該等彈性聚合物可用於橡膠物品諸如輪胎。

【0006】 US 8,299,167 係關於一種共軛二烯聚合物，其係藉由在鹼金屬催化劑存在下聚合共軛二烯單體及乙烯基胺基矽烷而獲得。

【0007】 WO 2012/091753 係關於矽烷官能化聚合物及由此製備之橡膠硫化橡膠。作者描述了某些烯基胺基矽烷在引發陰離子聚合中之用途。

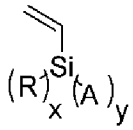
【0008】 本發明旨在提供一種用於製備彈性聚合物之程序，以及對應的彈性聚合物及相關產品，其中在彈性聚合物的製造及加工中(特別是在橡膠混配期間)不生成致癌亞硝胺或無亞硝胺之揮發性排放。本發明進一步旨在提供彈性聚合物，其就孟納黏度(CML1-4)而言表現出改良的儲存穩定性，同時在製造及加工期間致癌亞硝胺之排放不存在或很少。最後，本發明旨在提供此類彈性聚合物，其表現出相同或改良的加絨及滾動阻力特性之平衡，同時在製造及加工期間致

癌亞硝胺之排放不存在或很少。

【發明內容】

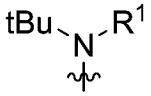
【0009】　在第一態樣中，本發明提供一種用於製備彈性聚合物之程序，該程序包含在一或多種引發劑化合物存在下聚合一或多種共軛二烯單體、一或多種以下式 1 之胺基矽基單體、及視情況一或多種芳族單乙烯基單體：

式 1:



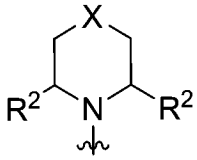
其中 x 及 y 為整數，其中 x + y = 3 且 y ≥ 1；各 R 獨立地選自 C_1-C_{30} 烴基；且各 A 獨立地為選自以下定義之式 2 至 8 之胺基。

式 2:



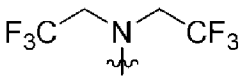
其中 tBu 為第三丁基且 R^1 為 C_1-C_8 烷基。

式 3:

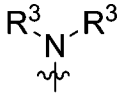


其中各 R^2 獨立地選自 C_1-C_8 烷基及-CH_2-O-$(CH_2)_{1-6}$-H，且 X 選自鍵、-O-、-CH_2-、及-CH_2CH_2-。

式 4:



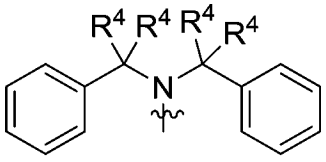
式 5:



其中各 R^3 獨立地選自烯丙基、環己基、C_8-C_{20} 烷基、及-$(CH_2)_2$-Y_m-CH_3，其中 Y

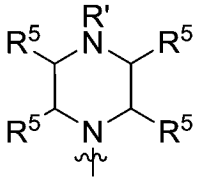
獨立地選自-CH_2-、-O-、及-S-，m 為選自 5 至 17 之整數，且至少一個 Y 選自-O-及-S-，限制條件為任何基團-O-及-S-僅連接-CH_2-或-CH_3。

式 6:



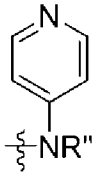
其中各 R^4 獨立地選自 H 及 C_1-C_8 烷基。

式 7:



其中 R'選自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、及苄基；且各 R^5 獨立地選自 H、甲基、乙基、及丙基。

式 8:



其中 R"選自線性或分支 C_1-C_8 烷基。

【0010】　在本發明之第一態樣之較佳實施例中，聚合係在不存在以下式 X 之化合物或可藉由式 X 化合物與有機-鹼金屬化合物反應獲得之化合物之情況下進行。

式 X:

$$(D)—E_n$$

其中 D 為具有至少兩個胺基之有機基團，

各 E 獨立地選自基團-$Si(R^a)(R^b)(R^c)$，其中 R^a、R^b、及 R^c 各獨立地選自乙烯基、丁二烯基、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、苯基、及苄基，限制條件

為 R^a、R^b、及 R^c 之至少一者選自乙烯基及丁二烯基，其中各基團 E 為基團 D 之胺基之取代基；

基團 D 之至少兩個胺基各經至少一個基團 E 取代；

n 為至少 2 之整數，較佳為選自 2 至 6 之整數；且

基團 D 中之所有胺基為三級胺基。

【0011】　在第二態樣中，本發明提供一種彈性聚合物，其藉由如第一態樣或其任一實施例中所定義之程序可獲得或獲得。

【0012】　在第三態樣中，本發明提供一種非硫化聚合物組成物，其包含本發明之第二態樣之彈性聚合物及一或多種選自以下之其他組分：(i)添加至用於製備該聚合物之聚合程序中或由於該聚合程序而形成之組分，(ii)在自該聚合程序移除溶劑後剩餘的組分，及(iii)完成該聚合物製造程序之後添加至該聚合物的組分。

【0013】　在第四態樣中，本發明提供一種硫化聚合物組成物，其可藉由硫化本發明之第三態樣之聚合物組成物及一或多種硫化劑獲得。

【0014】　在第五態樣中，本發明提供一種製備硫化聚合物組成物之方法，其包含硫化包含一或多種硫化劑的本發明之第三態樣之聚合物組成物之步驟。

【0015】　在第六態樣中，本發明提供一種物品，其包含至少一種由本發明之第四態樣之硫化聚合物組成物形成之組分。

【0016】　本發明係基於發現，在典型的聚合物混合程序中，即在水分存在下、在高溫例如 140 至 170℃、及在機械應力之條件(諸如橡膠化合物在捏合、研磨、或擠壓期間的經歷)下，橡膠化合物中之胺保護基傾向於自胺基乙烯基矽烷改質之化合物釋放。一些二級胺之亞硝胺易於在 NO (氧化氮)存在下形成，且二級胺之一些亞硝胺具有高致癌可能性，所以應避免其生成，特別是作為聚合物混合程序中之副產物，具體而言當製備輪胎調配物時或在含胺之橡膠之儲存時。本

發明之彈性聚合物(藉由一或多種胺基乙烯基矽烷化合物改質)不會自釋放胺形成亞硝胺，或任何此類亞硝胺已被證明不具有致癌性。因此，本發明之彈性聚合物可根據現有技術在商業應用中處理。

【實施方式】

式 1 之胺基矽基單體

【0017】 在式 1 之胺基矽基單體中，一般較佳控制取代基之空間體積，因為其可對聚合動力學有直接影響。因此，就聚合動力學而言，當考慮相同的胺取代基時，單胺基乙烯基矽烷優於二胺基或三胺基取代之矽烷。因此，當考慮聚合動力學時，對於式 1 化合物來說較佳的是 y = 1 且 x = 2。然而，已經觀察到，就以相同莫耳配給量之燃料消耗指標而言，以二胺基或三胺基乙烯基矽烷改質之聚合物硫化橡膠表現出較好的總體性能。因此，當考慮燃料消耗時，對於式 1 化合物來說較佳的是 y = 2 且 x = 1 或 y = 3 且 x = 0。

【0018】 式 1 之基團 R 獨立地選自 C_1-C_{30} 烴基。具體而言，R 獨立地選自甲基、乙基、及苯基。

【0019】 基團 A 獨立地為選自如上文所定義之式 2 至 8 之胺基。具體而言，A 獨立地選自式 3、5、6、及 7，更具體而言式 5 及 7，且甚至更具體而言，A 具有式 7 之結構。

【0020】 在式 2 及 3 中，R^1 及 R^2 之 C_1-C_8 烷基可為線性的，或當 R^1 或 R^3 為 C_3-C_8 烷基時為分支或環狀的。C_1-C_8 烷基之實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、及己基，具體而言為甲基。

【0021】 在式 3 中，R^2 之基團-CH_2-O-$(CH_2)_{1-6}$-H 較佳選自-CH_2-O-CH_3 及-CH_2-O-CH_2CH_3。X 較佳選自-O-及-CH_2-。

【0022】 在式 5 中，R^3 之 C_8-C_{20} 烷基可為線性、分支、環狀的。C_8-C_{20} 烷基之實例包括辛基、癸基、十二基、四癸基、六癸基、八癸基、及 2-乙基己基，

具體而言辛基、2-乙基己基、及八癸基。在 R^3 之基團-$(CH_2)_2$-Y_m-CH_3 中，m 較佳為 3。基團-$(CH_2)_2$-Y_m-CH_3 之實例包括-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-O-CH_2CH_3。

【0023】 在式 6 中，R^4 之 C_1-C_8 烷基可為線性的，或當 R^4 為 C_3-C_8 烷基時為分支或環狀的。C_1-C_8 烷基之實例包括甲基及乙基，具體而言為甲基。R^4 獨立地選自 H 及線性 C_1-C_8 烷基，更佳選自 H 及甲基。

【0024】 在式 7 中，R'較佳選自甲基、乙基、丁基、及苄基。R^5 較佳選自 H 及甲基。

【0025】 在式 8 中，R"之線性或分支 C_1-C_8 烷基包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及己基，具體而言包括甲基、乙基、及正丁基。

【0026】 式 1 之胺基矽基單體之較佳實例包括以下：

單胺基乙烯基矽烷：

[雙(6-甲氧基己基胺基)](二甲基)乙烯基矽烷、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-甲基-哌嗪、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-乙基哌嗪、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-丙基-哌嗪、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-丁基哌嗪、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-己基-哌嗪、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-苄基哌嗪、1-[二甲基(乙烯基)矽基]-2,6-二甲基-哌啶、(二苄基胺基)(二甲基)-乙烯基矽烷、(二辛基胺基)(二甲基)-乙烯基矽烷、(二癸基胺基)(二甲基)乙烯基矽烷、(二-十二基胺基)(二甲基)乙烯基矽烷、(二-四癸基-胺基)(二甲基)乙烯基矽烷、(二-六癸基胺基)(二甲基)乙烯基矽烷、(二-八癸基-胺基)(二甲基)乙烯基矽烷。

二胺基乙烯基矽烷：

[雙(二苄基胺基)](二甲基)乙烯基矽烷、二(4-甲基哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷、二(4-乙基哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷、二(4-丙基哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷、二(丁基-哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷。

三胺基乙烯基矽烷：

三(4-甲基哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷、三(4-乙基哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷、三(4-丁基哌嗪基)(甲基)乙烯基矽烷。

【0027】 在此項技術領域中，式 1 之胺基矽基單體之製造(合成)構成熟習此項技術者之普通常識之一部分。此外，熟習此項技術者可依靠 WO 2015/055252 中所揭示之乙烯基矽烷化合物之合成方法，而無需將矽醇用作反應物。

聚合

【0028】 根據本發明之第一態樣之用於製備彈性聚合物之程序包含在一或多種引發劑化合物存在下聚合一或多種共軛二烯單體、一或多種式 1 之胺基矽基單體、及視情況一或多種芳族單乙烯基單體。彈性聚合物可一般經由陰離子、自由基、或過渡金屬催化之聚合製備，但較佳藉由陰離子聚合製備。可組合使用二或更多種式 1 之胺基矽基化合物。聚合可在溶劑中進行並且可用以下中之一或多者進行：鏈末端改質劑、偶合劑(包括改質偶合劑)、無規化劑化合物、及聚合加速劑化合物。

【0029】 除了以下具體的揭示內容之外，包括聚合引發劑化合物、極性配位劑化合物、及加速劑(用於提高/改變引發劑之反應性，用於無規排列芳族乙烯基單體及/或用於無規排列及/或改變引入聚合物中的 1,2-聚丁二烯或 1,2-聚異戊二烯或 3,4-聚異戊二烯單元之濃度)；各化合物之量；一或多種單體；以及合適程序條件之聚合技術之一般應用指導亦描述於 WO 2009/148932 中，其內容以全文引用之方式併入本文中。

共軛二烯(共軛二烯單體)

【0030】 實用於本發明中的示範性共軛二烯單體包括 1,3-丁二烯、2-(C_1-C_5烷基)-1,3-丁二烯，諸如異戊二烯(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、β-月桂油烯、萜品烯、α-蒎綠烯。可使

用二或更多種共軛二烯之混合物。較佳的共軛二烯包括 1,3-丁二烯及異戊二烯。在一個實施例中，共軛二烯為 1,3-丁二烯。基於聚合反應中所用之單體之總重量，共軛二烯可以至多 99.99 wt.%、較佳 30 至 99.99 wt.%之總量使用。

芳族單乙烯基單體

【0031】 視情況選用之芳族單乙烯基單體為具有僅一個連接芳基之乙烯基之化合物。示範性芳族乙烯基單體包括苯乙烯、C_{1-4} 烷基取代之苯乙烯(諸如 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、2,4-二異丙基苯乙烯、及 4-第三丁基苯乙烯)、芴、乙烯基苄基二甲胺、(4-乙烯基苄基)二甲基胺基乙基醚、N,N-二甲基胺基乙基苯乙烯、第三丁氧基苯乙烯、及乙烯基吡啶。可組合使用二或更多種芳族單乙烯基單體。較佳芳族單乙烯基單體為苯乙烯。基於聚合反應中所用之單體之總重量，芳族單乙烯基單體可取決於應用以至多 70 wt.%、特別是 40-70 wt.%或 0-40 wt.%、例如 15-40 wt.%或 2-15 wt.%之總量使用。

其他單體

【0032】 可用於製備本發明之彈性體聚合物中的除式 1 之胺基矽基單體、共軛二烯單體、及芳族乙烯基單體以外的共聚單體包括丙烯酸單體，諸如丙烯腈、丙烯酸酯(例如丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯及丙烯酸丁酯)、及甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、及甲基丙烯酸丁酯)。

【0033】 共聚單體亦包括芳族二或更高乙烯基化合物，其具有而或更多個連接芳基之乙烯基，諸如二乙烯基苯，包括 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯、及 1,4-二乙烯基苯。其可以 1 wt.%或更少之總量使用(基於用於製備聚合物之單體之總莫耳重量)。在一較佳實施例中，1,2-二乙烯基苯係與苯乙烯及丁二烯或異戊二烯組合使用。

引發劑化合物

【0034】 將引發劑化合物用於本發明之聚合程序中，並且可組合使用二或更多種引發劑化合物。引發劑化合物可為單價或多價(二價、三價等)引發劑化合物，包括二價陰離子引發劑。合適的引發劑化合物包括鹼金屬、有機鹼金屬化合物、鹼金屬與極性化合物之間的複合物、含有鹼金屬之寡聚物、及路易斯酸-鹼複合物。示範性鹼金屬包括鋰、鈉、鉀、銣、及銫。示範性有機鹼金屬化合物包括乙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三辛基鋰、異丙基鋰、苯基鋰、環己基鋰、2-丁基鋰、4-苯基丁基鋰、第三丁基二甲基矽基氧基丙基鋰、二烷基胺基丙基鋰、N-嗎啉基丙基鋰、鋰二異丙基醯胺、哌啶鋰(lithium piperidide)、吡咯啶鋰(lithium pyrrolidide)、二鋰化二苯基乙烯化合物、多鋰化三乙烯基苯化合物、聯苯鈉、萘鈉、及萘鉀。鹼金屬與極性化合物之間的示範性複合物包括鋰-四甲基乙二胺複合物、鋰-四氫呋喃複合物、鋰-二四氫呋喃丙烷複合物、以及其鈉及鉀類似物。更佳的是，引發劑化合物為單或二鋰烷基、烷基芳基、或芳基化合物。其他實用之引發劑包括 WO 2014/040640 (其以全文引用之方式併入本文中)中所述之胺基矽烷聚合引發劑及 WO 2015/010710 (其以全文引用之方式併入本文中)中所述之聚合引發劑。引發劑(具體而言有機鋰引發劑)之總量將取決於單體及目標分子量來調整。總量通常為每 100 公克單體 0.05 至 5 mmol，較佳 0.2 至 3 mmol。

溶劑

【0035】 聚合通常以溶液聚合形式進行，其中形成之聚合物實質上可溶於反應混合物中；或以懸浮液/漿液聚合形式進行，其中形成之聚合物實質上不溶於反應介質中。術語「溶液聚合」及「懸浮液聚合」或「漿液聚合」以其在聚合領域中之習知含義使用。更佳的是，聚合物係在溶液聚合中獲得。烴溶劑習知地用作聚合溶劑，其不會去活化引發劑、催化劑、或活性聚合物鏈。可使用二

或更多種溶劑之組合。示範性烴溶劑包括脂族及芳族溶劑。特定實例包括(包括所有可能的構成異構物)：丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、丁烯、丙烯、戊烯、己烷、辛烷、苯、甲苯、乙苯、及二甲苯。

鏈末端改質劑

【0036】　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之聚合物鏈之末端反應來進一步控制聚合物性質。一般而言，諸如 WO 2007/047943、WO 2009/148932、US 6,229,036、及 US 2013/0131263 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。合適用於本發明的其他鏈末端改質劑為 WO 2014/040640 及 WO 2015/010710 中所揭示者以及 WO 2014/040639 中所述之矽烷硫化物改質劑，該等專利各自以全文引用之方式併入本文中。

【0037】　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。

偶合劑

【0038】　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之數目來減少遲滯損失及/或降低聚合物溶液黏度。諸如四氯化錫及四甲氧基矽烷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：U.S. 3,281,383、U.S. 3,244,664、及 U.S. 3,692,874 (例如，四氯矽烷)；U.S. 3,978,103、U.S. 4,048,206、4,474,908、及 U.S. 6,777,569 (嵌段巰基矽烷)；U.S. 3,078,254 (多鹵素取代之烴，

諸如 1,3,5-三(溴甲基)苯)；U.S. 4,616,069 (錫化合物及有機胺基或胺化合物)；及 U.S. 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。所用偶合劑之總量將影響偶合聚合物之孟納黏度且通常在每 100 公克彈性體聚合物 0.001 至 4.5 毫當量之範圍內，例如每 100 公克聚合物 0.01 至約 1.5 毫當量。

無規化劑化合物

【0039】 此項技術中慣常已知的無規化劑化合物(亦稱為極性配位劑化合物)可視情況添加至單體混合物或聚合反應中，以便調整聚合物之共軛二烯部分之微結構(即乙烯基鍵之含量)，或調整聚合物鏈中任何芳族乙烯基單體及乙烯基鍵之組成分佈。可使用二或更多種無規化劑化合物之組合。實用於本發明之無規化劑化合物一般由路易斯鹼化合物例示。適用於本發明中之路易斯鹼為例如醚化合物，諸如二乙醚、二正丁醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、(C_1-C_8烷基)四氫呋喃醚(包括甲基四氫呋喃醚、乙基四氫呋喃醚、丙基四氫呋喃醚、丁基四氫呋喃醚、己基四氫呋喃醚及辛基四氫呋喃醚)、四氫呋喃、2,2-(雙四氫呋喃甲基)丙烷、雙四氫呋喃甲基縮甲醛、四氫呋喃甲醇之甲醚、四氫呋喃甲醇之乙醚、四氫呋喃甲醇之丁醚、α-甲氧基四氫呋喃、二甲氧基苯及二甲氧基乙烷、及第三胺，諸如三乙胺、吡啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二哌啶基乙烷、N,N-二乙基乙醇胺之甲醚、N,N-二乙基乙醇胺之乙醚、N,N-二乙基乙醇胺及二甲基 N,N-四氫呋喃甲胺。較佳無規化劑化合物之實例在 WO 2009/148932 中指出，該專利以全文引用之方式併入本文中。無規化劑化合物將通常以 0.012:1 至 10:1、較佳 0.1:1 至 8:1、及更佳 0.25:1 至約 6:1 的無規化劑化合物與引發劑化合物之莫耳比率來添加。

加速劑化合物

【0040】 聚合可視情況包括加速劑以提高引發劑之反應性(且由此增加聚合

速率)，無規排列引入聚合物中之芳族乙烯基單體，或提供芳族乙烯基單體之單鏈，由此影響芳族乙烯基單體在活陰離子彈性體共聚物中之分佈。加速劑之實例包括烷氧化鈉或苯氧化鈉及烷氧化鉀或苯氧化鉀，較佳烷氧化鉀或苯氧化鉀，諸如異丙氧化鉀、第三丁氧化鉀、第三戊氧化鉀、正庚氧化鉀、苄氧化鉀、苯氧化鉀；羧酸之鉀鹽，諸如異戊酸、辛酸、十二烷酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻酸、安息香酸、鄰苯二甲酸及 2-乙基己酸；有機磺酸之鉀鹽，諸如十二基苯磺酸、十四基苯磺酸、十六基苯磺酸及十八基苯磺酸；以及有機亞磷酸之鉀鹽，諸如二乙基亞磷酸鹽、二異丙基亞磷酸鹽、聯苯亞磷酸鹽、二丁基亞磷酸鹽及二月桂基亞磷酸鹽。此類加速劑化合物可以每 1.0 公克原子當量鋰引發劑 0.005 至 0.5 莫耳之總量添加。若添加小於 0.005 mol，則通常不能達成足夠作用。另一方面，若加速劑化合物之量多於約 0.5 mol，則鏈末端改質反應之生產率及效率可顯著降低。

配給

【0041】　式 1 之胺基矽基單體可以每當量引發劑化合物 0.5 當量至每當量引發劑 100 當量，較佳每當量引發劑 1.25 至 10 當量，更佳每當量引發劑 1.5 至 10、或 2 至 10、或 2 至 5 當量之總量使用。剩餘量的彈性聚合物衍生自共軛二烯單體及視情況選用之芳族單乙烯基單體，以及其他視情況選用之組分，包括其他單體、鏈末端改質劑、偶合劑、及、無規化劑。

【0042】　在關於共軛二烯單體及視情況選用之芳族單乙烯基單體、引發劑化合物、及其他組分的聚合程序中式 1 之胺基矽基單體之添加(「配給」)模式將影響所得聚合物之結構。因此，可製備具有所需比例及序列的乙烯基矽烷聚合物嵌段及其他單體嵌段之統計共聚物及嵌段共聚物。

聚合物

【0043】　根據本發明之第二態樣之彈性聚合物係藉由本發明之程序可獲得或

獲得，即藉由在一或多種引發劑化合物存在下聚合包含一或多種共軛二烯單體、一或多種式 1 之胺基矽基單體、及視情況一或多種芳族單乙烯基單體之單體。本發明之聚合物可為統計的嵌段或遞變共聚物、或 α 或 α,ω 改質之聚合物，其中式 1 之胺基矽基單體藉助於其乙烯基功能併入聚合物鏈中。聚合物可為線性或分支聚合物。

【0044】 在較佳實施例中，本發明之聚合物為 SSBR (溶液苯乙烯丁二烯橡膠)，較佳乙烯基含量為 5-80%、更佳 30-75%、最佳 40-70% (取決於特定應用)，苯乙烯含量(取決於特定應用)為 40-70 wt.%、或 15-40 wt.%,、或 2-15 wt.%；PBR (聚丁二烯橡膠)，乙烯基含量為<15%、或 15-40%、或 40-80%；PIR (聚異戊二烯橡膠)；SSIR (溶液苯乙烯異戊二烯丁二烯橡膠)；或 SSIBR (溶液苯乙烯異戊二烯丁二烯橡膠)；更佳的是，SSBR 或 PBR；甚至更佳的是，SSBR，其各自藉由式 1 之胺基矽基單體之併入來改質。在 SSBR 之情況下，彈性體聚合物之特徵為-90 至 0℃、較佳-80 至-5℃、更佳-70 至-10℃之玻璃轉移溫度(Tg，藉由 DSC 所確定)。貨車輪胎應用之最佳 Tg 為-70 至-40℃，且客車輪胎應用之最佳 Tg 為-40 至-10℃。

【0045】 在較佳實施例中，本發明之聚合物之峰值分子量(藉由 GPC 測量)為：800 至 10,000 g/mol、或 10,000 至 50,000 g/mol、或 50,000 至 120,000 g/mol、或 120,000 至 250,000 g/mol、或 250,000 至 400,000 g/mol、或 400,000 至 800,000 g/mol。

非硫化(非固化)聚合物組成物

【0046】 本發明第三態樣之非硫化聚合物組成物包含本發明之彈性體聚合物及一或多種選自以下之其他組分：(i)添加至用於製備該聚合物之聚合程序中或由於該聚合程序而形成之組分，(ii)在自該聚合程序移除溶劑後剩餘的組分，及(iii)完成該聚合物製造程序之後添加至該聚合物的組分。具體而言，此類組分(i)

及(iii)可為選自以下之一或多種組分：油(增量劑油)、填料、穩定劑、及其他聚合物包括聚合物油(Mp (實值) = 800 至 50,000 g/mol，藉由 GPC 測量) (其不為本發明聚合物)。此類其他聚合物包括在此領域中習知稱為寡聚物者。在一個實施例中，該聚合物組成物另外包含一或多種硫化劑。

【0047】 在一個實施例中，非硫化(非交聯或未固化)聚合物組成物係藉由在聚合程序中獲得之反應混合物之習知處理而獲得。處理意謂使用蒸汽汽提或真空蒸發技術移除溶劑。

【0048】 在另一實施例中，本發明之非硫化聚合物組成物係藉助於進一步的機械攪拌程序而獲得，該程序涉及經處理之反應混合物(包括本發明聚合物)，較佳以橡膠塊(即，在密閉混合器中及/或藉助於雙輥研磨機獲得的習知混配程序之產物)形式；及至少一種填料。

【0049】 習知將以下組分添加於輪胎中所用之非硫化組成物中：增量劑油、穩定劑、填料、其他聚合物包括聚合物油(Mp (實值) = 800 至 50,000 g/mol，藉由 GPC 測量)。

(增量劑)油

【0050】 在一個實施例中，本發明之聚合物組成物包含本發明之彈性聚合物以及一或多種油(尤其是礦物油)。對於油之代表性實例及分類，參見 WO 2009/148932 及 US 2005/0159513，其各自以全文引用的方式併入本文中。此類油包括例如慣常已知之增量劑油，諸如芳族、環烷、及石蠟增量劑油，例如 MES (輕度萃取溶劑合物)、TDAE (經處理之餾出芳族萃取物)、橡膠至液體(RTL)油、生物量至液體(BTL)油、油膏、具有 800 至 50,000 g/mol 之中值分子量(根據 BS ISO 11344:2004 經由 GPC 確定)之增量劑樹脂或液體聚合物(諸如液體 BR)。當使用礦物油作為增量劑油時，其較佳為選自以下之一或多者：DAE (經蒸餾之芳族萃取物)、RAE (殘留芳族萃取物)、TDAE、MES、及環烷油。以上提及之油包含

不同濃度之多環芳族化合物、石蠟、環烷、及芳族物且具有不同玻璃轉移溫度。以上提及之油類型已在「Kautschuk, Gummi, Kunststoffe」, 第 52 卷, 第 799-805 頁中表徵。在一些實施例中，MES、RAE、及 TDAE 為橡膠之較佳增量劑油。

【0051】 該一或多種油可在聚合程序終止之前或之後添加至聚合物中。當將增量劑油添加至聚合物溶液中時，添加之時機較佳應在聚合物改質或聚合終止之後，例如在添加改質劑或聚合終止劑之後。在添加增量劑油之後，油增量之聚合物組成物可藉由藉助於直接乾燥方法或蒸汽汽提將任何聚合溶劑與聚合物分離，使用真空乾燥器、熱風乾燥器、滾筒、及其類似物乾燥橡膠而獲得。

【0052】 聚合物組成物可含有一或多種總量 0 至 70 phr、較佳 0.1 至 60 phr、更佳 0.1 至 50 phr 之油。當液體聚合物在本發明之聚合物組成物中用作增量劑油時，在計算聚合物基質之組成時不將其考慮在內。

【0053】 在另一實施例中，在機械混合器中將油連同較佳至少一種填料及至少一種其他聚合物一起添加至「無溶劑」聚合物中。

填料

【0054】 視情況包含一或多種如上所定義之增量劑油的本發明之聚合物組成物可進一步包含一或多種填料。填料可在聚合程序終止之前或之後添加至聚合物中。合適填料之實例包括碳黑(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(包括離散石墨烯簿層)、二氧化矽、碳-二氧化矽雙相填料、黏土(層化矽酸鹽，包括剝離奈米黏土及有機黏土)、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鎂、二氧化鈦、橡膠凝膠、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。

【0055】 可使用熟習此項技術者慣常已知的任何類型之碳黑。在一個實施例

中，碳黑根據 ASTM D 1510 具有以下碘值：20 至 250 mg/g、較佳 30 至 180 mg/g、更佳 40 至 180 mg/g、且甚至更佳 40 至 130 mg/g，且根據 ASTM D 2414 具有以下 DBP 值：80 至 200 ml/100 g、較佳 100 至 200 ml/100 g、更佳 115 至 200 ml/100 g(DBP 值藉助於鄰苯二甲酸二丁酯確定碳黑或任何光亮填料之比吸收體積)。

【0056】　可使用熟習此項技術者慣常已知且適用作輪胎橡膠摻合物之填料的任何類型之二氧化矽。尤其較佳使用高度分散的沉澱型二氧化矽，其具有 35 至 350 m²/g、較佳 35 至 260 m²/g、更佳 100 至 260 m²/g 且甚至更佳 130 至 235 m²/g 之氮表面積(BET 表面積；根據 DIN ISO 9277 及 DIN 66132)，且具有 30 至 400 m²/g、較佳 30 至 250 m²/g、更佳 100 至 250 m²/g 且甚至更佳 125 至 230 m²/g 之 CTAB 表面積(根據 ASTM D 3765)。此類二氧化矽，例如在用於輪胎面之橡膠摻合物中，造成硫化橡膠之尤其有益的物理性質。另外，其可在摻合物之處理中帶來優點，即藉由減少摻合所需時間，同時保持產品性質，由此提高生產率。實用之二氧化矽包括彼等：類型 Ultrasil® VN3(Evonik Industries 之商標)以及高度分散型，所謂的 HD 二氧化矽(例如 Rhodia 之 Zeosil® 1165 MP)。

穩定劑

【0057】　一或多種穩定劑(「抗氧化劑」)可視情況在聚合程序終止之前或之後添加至聚合物中以防止彈性體聚合物經分子氧降解。通常使用基於空間位阻酚之抗氧化劑，諸如 2,6-二-第三丁基-4-甲酚、6,6'-亞甲基雙(2-第三丁基-4-甲酚)、異辛基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、六亞甲基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯基)-丙酸酯]、十八基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、異十三烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、2,2'-亞乙基雙-(4,6-二-第三丁酚)、肆-[亞甲基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、丙烯酸 2-[1-(2-羥基-3,5-二-第三戊基-苯基)-乙基]-4,6-二-第三戊基苯酯及丙烯酸 2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苄

基)-4-甲基苯酯；及基於硫酯之抗氧化劑，諸如 4,6-雙(辛基硫甲基)-鄰甲酚及異戊四醇基肆(3-月桂基硫代丙酸酯)。合適穩定劑之其他實例可見於 F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie, 第 2 版, (Hanser Verlag, 2006) 第 340-344 頁及其中引用之參考文獻中。

矽烷偶合劑

【0058】 在一些實施例中，在本發明之聚合物組成物另外含有二氧化矽、層化矽酸鹽(諸如麥羥矽鈉石)、或碳-二氧化矽雙相填料中之一或多者時，可將矽烷偶合劑(用於使聚合物與填料相容)添加至本發明之聚合物組成物。對於 100 重量份二氧化矽及/或碳-二氧化矽雙相填料之總量而言，添加之矽烷偶合劑之典型量為約 1 重量份至約 20 重量份，且在一些實施例中，為約 5 重量份至約 15 重量份。

【0059】 矽烷偶合劑可根據 Fritz Röthemeyer, Franz Sommer: Kautschuk Technologie, (Carl Hanser Verlag 2006)進行分類：

(A) 雙官能化矽烷，其包括 Si230 ($(EtO)_3Si(CH_2)_3Cl$)、Si225 ($(EtO)_3SiCH=CH_2$)、Si263 ($(EtO)_3Si(CH_2)_3SH$)、[$(EtO)_3Si(CH_2)_3S_x(CH_2)_3Si(OEt)3$](其中 x = 3.75 (Si69)、2.35 (Si75) 或 2.15 (Si266))、Si264 ($(EtO)_3Si$-$(CH_2)_3SCN$)、及 Si363 ($(EtO)Si((CH_2$-CH_2-$O)_5(CH_2)_{12}CH_3)_2(CH_2)_3SH$)) (Evonic Industries AG)；NXT (3-辛醯基硫基-1-丙基三乙氧基矽烷)、NXT-Z45、NXT-Z100 (Momentive Performance Materials Inc.)；Xiameter® ofs-6030 矽烷(甲基丙烯醯氧基三甲氧基矽烷)、Xiameter® ofs-6300 矽烷($(MeO)_3SiCH=CH_2$)，及

(B) 單官能矽烷，包括 Si203 ($(EtO)_3$-Si-C_3H_7)、Si208 ($(EtO)_3$-Si-C_8H_{17})、及 Si216 ($(EtO)_3$-Si-$C_{16}H_{33}$))。

【0060】 矽烷偶合劑之其他合適實例在 WO 2009/148932 中給出且包括雙-(3-羥基-二甲基矽烷基-丙基)四硫化物、雙-(3-羥基-二甲基矽烷基-丙基)-二硫化物、

雙-(2-羥基-二甲基矽烷基-乙基)四硫化物、雙-(2-羥基-二甲基矽烷基-乙基)二硫化物、3-羥基-二甲基矽烷基-丙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、及 3-羥基-二甲基矽烷基-丙基苯并噻唑四硫化物。

其他聚合物

【0061】 除本發明之聚合物、增量劑油、填料等外，本發明之聚合物組成物可另外含有其他聚合物，特別是其他彈性聚合物。其他聚合物可在處理聚合物摻合物之前以溶液物形式添加至本發明聚合物溶液中或可在機械混合程序期間，例如在 Brabender 混合器中添加。

【0062】 本文提及之其他(彈性)聚合物為並非根據本發明聚合物之彈性聚合物，即其不含衍生自式 1 之胺基矽基單體的重複單元。此類其他聚合物包括在此領域中習知稱為寡聚物者。

硫化劑及硫化加速劑

【0063】 本發明之聚合物組成物可視情況進一步包含一或多種硫化劑。慣常用於製造橡膠產品之任何硫化劑皆可用於本發明中，且可使用二或更多種硫化劑之組合。

【0064】 硫、充當硫供體之含硫化合物(諸如二硫醇)、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胺衍生物、胍衍生物、醛胺縮合產物、噻唑、黃酸酯、秋蘭姆硫化物、二硫代胺基甲酸酯、及硫代磷酸酯。較佳使用一或多種選自以下之磺醯胺加速劑：N-環己基 2-苯并噻唑亞磺醯胺(CBS)、N,N-二環己基苯并噻唑 2-亞磺醯胺(DCBS)、苯并噻唑基 2-碸烯醯嗎啉(MBS)、及 N-第三丁基 2-苯并噻唑基亞磺醯胺(TBBS)。諸如在商標名稱 Vulkuren® (1,6-雙(N,N-二苄基硫代胺甲醯基二硫)-己烷；Lanxess)、Duralink®或

Perkalink® (1,3-雙(檸康亞醯胺甲基)苯；Lanxess)下可獲得或在 WO 2010/049261 中所公開之其他交聯系統可添加至聚合物組合物中。過氧化物之實例包括二-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、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 Technolgy 2000)。

【0065】 碸烯醯胺型、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。

【0066】 另外，本發明之聚合物組成物可按慣常使用之比例含有習知添加劑及硫化助劑。此類添加劑包括：

a) 老化抑制劑，諸如 N-苯基 N'-(1,3-二甲基丁基)-對苯二胺(6PPD)、N,N'-二苯基-對苯二胺(DPPD)、N,N'-二甲苯基-對苯二胺(DTPD)、N-異丙基 N'-苯基-對苯二胺(IPPD)、2,2,4-三甲基 1,2-二氫喹啉(TMQ)，

b) 活化劑，諸如氧化鋅及脂肪酸(例如硬脂酸)，

c) 蠟，

d) 樹脂，特別是黏合樹脂，

e) 粉碎添加劑，諸如 2,2'-二苯甲醯胺基二硫化二苯(DBD)及

f) 加工添加劑，諸如鋅皂及脂肪酸酯及其衍生物。

【0067】 氧化鋅(鋅白)較佳用作硫加速劑系統之組分。

【0068】 硫化劑通常以每 100 重量份聚合物，0.5 至 10 重量份，或在一些實施例中 1 至 6 重量份之量添加至聚合物組成物中。硫化加速劑之實例及其相對於聚合物之量在 WO 2009/148932 中給出，該專利以全文引用之方式併入本文中。

硫化聚合物組成物及其製備方法

【0069】　本發明第四態樣之硫化聚合物組成物係藉由在此項技術中慣常已知之條件下及以此項技術中慣常已知之機器硫化包含一或多種硫化劑之本發明聚合物組成物而獲得。

包含硫化聚合物組成物之物品

【0070】　因為本發明之硫化聚合物組成物展現低滾動阻力、低動態熱積聚、及提高的濕抓持力，所以其良好適用於製造例如輪胎或輪胎部分包括例如輪胎面、側壁、及輪胎胎體以及其他工業產品，諸如帶子、軟管、振動阻尼器、及鞋組件。因此，本發明第六態樣之物品包含至少一種由本發明之硫化聚合物組成物形成之組分。該物品可為例如輪胎包括其部分(諸如輪胎面、輪胎側壁、及輪胎胎體)、帶子、墊圈、密封件、軟管、振動阻尼器、高爾夫球、或鞋組件諸如鞋底。

定義

【0071】　如本文所用且除非另外特別定義之烷基無論按原樣抑或與其他基團聯合(諸如烷芳基或烷氧基)皆包括直鏈烷基，諸如甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基(Pr)、正丁基(Bu)、正戊基、正己基、辛基等；分支烷基，諸如異丙基、第三丁基等；及環狀烷基，諸如環己基。

【0072】　如本文所用之芳基包括苯基、聯苯基、及其他類苯化合物。芳基較佳含有僅一個芳族環且最佳含有 C_6 芳族環。

【0073】　如本文所用之烷芳基係指一或多個芳基結合一或多個烷基之組合，例如以烷基-芳基、芳基-烷基、烷基-芳基-烷基、及芳基-烷基-芳基之形式。烷基芳基較佳含有僅一個芳族環且最佳含有 C_6 芳族環。

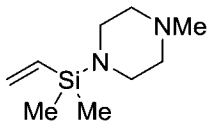
【0074】　本發明將藉助於實例更詳細地說明，該等實例不意欲限制本發明。

實例

1)　胺基矽基單體之製備及表徵

【0075】 改質劑 **1g**：二乙基胺基二甲基乙烯基矽烷；**1h**：雙(二乙基胺基)甲基乙烯基矽烷

1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-甲基哌嗪(1j)

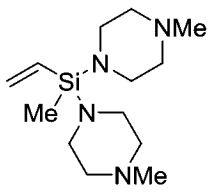


1j

【0076】 在環境溫度下將氯二甲基乙烯基矽烷(12.1 g，100 mmol，1.0 當量)逐滴添加至甲基哌嗪(11.0 g，110 mmol，1.1 當量)及 LiH (0.95 g，120 mmol，1.2 當量)之 MTBE (80 ml)溶液中。在環境溫度下將混合物攪拌 18 h。過濾之後，在減壓下移除溶劑並且在 40 毫巴下蒸餾，得到呈無色油狀物之 **1j** (14.1 g，76.5 mmol，76%) (bp 55-57℃ (0.2 毫巴))。$C_9H_{20}N_2Si$, M_w = 184.36 g mol^{-1}

【0077】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.12 (dd, J = 20.2 Hz, J = 14.7 Hz, 1H), 5.93 (dd, J = 14.7 Hz, J = 4.1 Hz, 1H), 5.71 (dd, J = 20.2 Hz, J = 4.1 Hz, 1H), 2.88 (t, J = 4.8 Hz, 4H), 2.14–2.11 (m, 4H), 2.11 (s, 3H), 0.10 (s, 6H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 139.28 (CH, 乙烯基), 132.20 (CH_2, 乙烯基), 57.22 (2 CH_2), 47.00 (CH_3), 45.67 (2 CH_2), –2.32 (2 CH_3) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 184 (M^+, 100), 169 (M^+ –CH_3, 24), 155 (5), 140 (22), 114 (28), 85 ($C_4H_9Si^+$, 42)。

二(4-甲基哌嗪 yl)(甲基)乙烯基矽烷(1k)



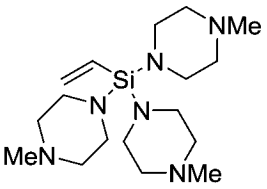
1k

【0078】 在環境溫度下將甲基哌嗪(10.9 g，109 mmol，2.2 當量)逐滴添加至二氯甲基乙烯基矽烷(7.00 g，49.6 mmol，1.0 當量)及三乙胺(12.5 g，124 mmol，2.5 當量)之 DCM (90 ml)溶液中。攪拌混合物 16 h。添加己烷(60 ml)且過濾後，在減壓下移除溶劑。在減壓下蒸餾，得到呈無色油狀物之 **1k**(12.1 g，45.0 mmol，91%)(bp 135-136℃ (8 毫巴))。$C_{13}H_{28}N_4Si$, M_w = 268.48 g mol^{-1}

【0079】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.11 (dd, J = 20.0 Hz, J = 14.4 Hz, 1H), 5.96 (dd, J = 14.8 Hz, J = 4.4 Hz, 1H), 5.79 (dd, J = 20.0 Hz, J = 4.4 Hz, 1H), 2.97

(t, J = 4.4 Hz, 8H), 2.17–2.12 (m, br, 8H), 2.13 (s, 6H), 0.12 (s, 3H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 137.29 (CH, 乙烯基), 133.18 (CH_2, 乙烯基), 57.26 (4 CH_2), 47.03 (2 CH_3), 45.41 (4 CH_2), –3.97 (CH_3) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (M^+, 0.7), 169 (M^+ –$C_5H_{11}N_2$, 100), 126 (7), 98 (14), 71 ($C_3H_7Si^+$, 18)。**IR** (ATR, cm^{-1}): 2934 (m), 2831 (m), 2741 (m), 2732 (w), 2687 (w), 1447 (m), 1371 (m), 1285 (s), 1149 (s), 1098 (s), 1066 (m), 1005 (s), 970 (vs), 920 (m), 778 (vs), 734 (s)。

三(4-甲基哌嗪基)乙烯基矽烷(1l)

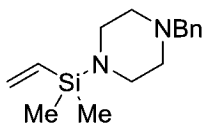


1l

【0080】 在環境溫度下將甲基哌嗪(9.95 g，99.3 mmol，3.5 當量)逐滴添加至三氯乙烯基矽烷(4.58 g，28.4 mmol，1.0 當量)及三乙胺(10.0 g，99.3 mmol，3.5 當量)之 DCM (60 ml)溶液中。攪拌混合物 5 h。添加已烷(60 ml)且過濾後，在減壓下移除溶劑。在減壓下蒸餾，得到呈無色油狀物之 **1l**(7.73 g，21.9 mmol，77%)(bp 185℃ (1.4 毫巴))。$C_{17}H_{36}N_6Si$, M_w = 352.60 g mol^{-1}

【0081】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.13–5.85 (m,3H), 3.02–2.99 (m, 12H), 2.17 (s, br 12H), 2.14 (s, 3H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 134.11 (CH, 乙烯基), 133.25 (CH_2, 乙烯基), 57.22 (6 CH_2), 47.07 (3 CH_3), 45.40 (6 CH_2) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 (M^+, 0.7), 325 (M^+ –C_2H_3, 2), 255 (79), 253 (M^+ –$C_5H_{11}N_2$, 74), 198 (5), 155 (M^+ –$C_{10}H_{21}N_4$, 100), 98 ($C_5H_{10}N_2^+$, 27)。**IR** (ATR, cm^{-1}): 2934 (w), 2823 (m), 2780 (m), 2732 (w), 1457 (m), 1370 (m), 1285 (m), 1150 (s), 1098 (s), 1066 (m), 1003 (s), 961 (vs), 916 (m), 715 (m)。

1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-苄基哌嗪(1m)



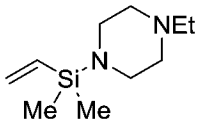
1m

【0082】 在環境溫度下將苄基哌嗪(11.3 g，63.8 mmol，1.1 當量)逐滴添加至氯二甲基乙烯基矽烷(7.00 g，58.0 mmol，1.0 當量)及三乙胺(7.04 g，69.6 mmol，1.2 當量)之 DCM (70 ml)溶液中。

攪拌混合物 18 h。添加已烷(60 ml)且過濾後，在減壓下移除溶劑。在減壓下蒸餾，得到呈無色油狀物之 **1m**(11.4 g，43.9 mmol，76%)(bp 151-153℃ (9 毫巴))。$C_{15}H_{24}N_2Si$, $M_w = 260.45\ g\ mol^{-1}$

【0083】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 7.36–7.34 (m, 2H), 7.21–7.08 (m, 3H), 6.12 (dd, J = 20.0 Hz, J = 14.8 Hz, 1H), 5.93 (dd, J = 14.8 Hz, J = 4.0 Hz, 1H), 5.71 (dd, J = 20.0 Hz, J = 4.0 Hz, 1H), 3.33 (s, 2H), 2.86 (t, J = 4.8 Hz, 4H), 2.14–2.11 (m, 4H), 0.10 (s, 6H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 139.28 (C, Ph), 139.22 (CH, 乙烯基), 132.21 (CH_2, 乙烯基), 129.34 (2 CH, Ph), 128.47 (2 CH, Ph), 127.19 (CH, Ph), 64.10 (CH_2), 55.47 (2 CH_2), 45.71 (2 CH_2), –2.38 (2 CH_3) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 260 (M^+, 66), 245 (M^+ –CH_3, 8), 219 (11), 169 (M^+ –C_7H_7, 50), 113 (78), 91 ($C_7H_7^+$, 100)。**IR** (ATR, cm^{-1}): 3027 (w), 2941 (w), 2801 (m), 2758 (w), 1495 (w), 1453 (w), 1252 (m), 1130 (m), 1029 (m), 1007 (m), 959 (s), 816 (s), 772 (s), 734 (s), 696 (vs)。

1-[二甲基(乙烯基)矽基]-4-乙基哌嗪(1n)



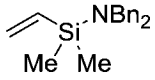
1n

【0084】 在環境溫度下將乙基哌嗪(7.95 g，69.6 mmol，1.2 當量)逐滴添加至氯二甲基乙烯基矽烷(7.00 g，58.0 mmol，1.0 當量)及三乙胺(7.04 g，69.6 mmol，1.2 當量)之 DCM (70 ml)溶液中。將混合物在該溫度下攪拌 3 d。添加已烷(60 ml)且過濾後，在減壓下移除溶劑。在減壓下蒸餾，得到呈無色油狀物之 **1n**(9.40 g，47.4 mmol，82%)(bp 73-75℃ (10 毫巴))。$C_{10}H_{22}N_2Si$, $M_w = 198.38\ g\ mol^{-1}$

【0085】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.14 (dd, J = 20.4 Hz, J = 14.8 Hz, 1H), 5.94 (dd, J = 14.8 Hz, J = 4.0 Hz, 1H), 5.72 (dd, J = 20.4 Hz, J = 4.0 Hz, 1H), 2.90 (t, J = 5.2 Hz, 4 H), 2.24 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.21–2.17 (m, 4H), 1.00 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.13 (s, 6H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 139.32 (CH, 乙烯基),

132.19 (CH_2, 乙烯基), 57.22 (2 CH_2), 53.26 (CH_2), 45.82 (2 CH_2), 12.34 (CH_3), –2.33 (2 CH_3) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 198 (M^+, 100), 183 (M^+ –CH_3, 71), 113 ($C_4H_{13}N_2^+$, 72), 85 ($C_4H_9Si^+$, 79), 59 (49)。**IR** (ATR, cm^{-1}): 3048 (w), 2944 (m), 2803 (m), 1447 (w), 1377 (m), 1249 (m), 1150 (s), 1101 (m), 1009 (m), 972 (s), 816 (vs), 772 (vs), 700 (m)。

(二苄基胺基)(二甲基)乙烯基矽烷(1o)

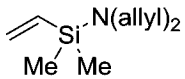


1o

【0086】 在環境溫度下將二苄胺(11.4 g，58.0 mmol，1.0 當量)逐滴添加至氯二甲基乙烯基矽烷(7.00 g，58.0 mmol，1.0 當量)及三乙胺(6.46 g，63.8 mmol，1.1 當量)之 DCM (70 ml)溶液中。攪拌混合物 18 h。添加己烷(60 ml)且過濾後，在減壓下移除溶劑。在減壓下蒸餾，得到呈無色油狀物之 **1o**(15.6 g，55.2 mmol，95%)(bp 163-166℃ (9 毫巴))。$C_{18}H_{23}NSi$, M_w = 281.47 g mol^{-1}

【0087】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 7.21–7.08 (m, 10H), 6.26 (dd, J = 20.4 Hz, J = 14.8 Hz, 1H), 5.93 (dd, J = 14.8 Hz, J = 3.6 Hz, 1H), 5.72 (dd, J = 20.4 Hz, J = 4.0 Hz, 1H), 3.83 (s,4H), 0.24 (s, 6 H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 141.00 (2 C, Ph), 139.40 (CH, 乙烯基), 132.55 (CH_2, 乙烯基), 128.54 (4 CH, Ph), 128.28 (4 CH, Ph), 126.90 (2 CH, Ph), 49.74 (2 CH_2),–1.34 (2 CH_3) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 281 (M^+, 47), 266 (M^+ –CH_3, 12), 204 (97), 190 (M^+ –C_7H_7, 50), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 85 ($C_4H_9Si^+$, 36)。**IR** (ATR, cm^{-1}): 3027 (w), 2954 (w), 2847 (w), 1602 (w), 1493 (m), 1452 (m), 1251 (m), 1198 (m), 1137 (m), 1060 (m), 954 (s), 822 (vs), 773 (s), 731 (m), 695 (vs)。

(二烯丙基胺基)(二甲基)乙烯基矽烷(1p)



1p

【0088】 在環境溫度下將二烯丙胺(6.76 g，69.9 mmol，1.2 當量)逐滴添加至氯二甲基乙烯基矽烷(7.00 g，58.0 mmol，1.0 當量)及三

乙胺(7.04 g，69.6 mmol，1.2 當量)之 DCM (70 ml)溶液中。攪拌混合物 18 h。添加己烷(60 ml)且過濾後，在減壓下移除溶劑。在減壓下蒸餾，得到呈無色液體之 **1p**(8.90 g，49.1 mmol，85%)(bp 92-94℃ (75 毫巴))。$C_{10}H_{19}NSi$, M_w = 181.35 g mol^{-1}

【0089】 **^{1}H NMR** (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.15 (dd, J = 20.4 Hz, J = 14.8 Hz, 1H), 5.92 (dd, J = 14.8 Hz, J = 4.0 Hz, 1H), 5.70 (dd, J = 20.4 Hz, J = 4.0 Hz, 1 H), 5.66 (ddt, J = 17.2 Hz, J = 10.0 Hz, J = 5.8 Hz, 2H), 5.06 (dq, J = 17.2 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 5.02 (ddt, J = 10.0 Hz, J = 2.0 Hz, J = 1.2 Hz, 2H), 3.33 (dt, J = 6.0 Hz, J = 1.4 Hz, 4H), 0.14 (s, 6 H) ppm。**^{13}C NMR** (101 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 139.52 (CH, 乙烯基), 138.24 (2 CH, 烯丙基), 132.11 (CH_2, 乙烯基), 115.13 (2 CH_2, 烯丙基), 49.14 (2 CH_2), –1.72 (2 CH_3) ppm。**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 181 (M^+, 20), 166 (M^+ –CH_3, 34), 154 (93), 138 (9), 112 (13), 85 ($C_4H_9Si^+$, 100), 59 (54)。**IR** (ATR, cm^{-1}): 3077 (w), 2957 (m), 2843 (w), 1637 (m), 1415 (m), 1356 (m), 1249 (m), 1149 (m), 1054 (m), 914 (s), 820 (vs), 773 (s), 690 (m)。

2) 聚合過程及性能評估

一般聚合過程：

【0090】 將環己烷、丁二烯、及苯乙烯(量在表 2 及表 3 中給出)饋入至無空氣 10 l 反應器中，且將攪拌混合物加熱至 40℃。然後添加 TMEDA 及胺基矽基單體(量及材料在表 2 及表 3 中給出)，且逐滴饋入正丁基鋰以與雜質反應，直至反應混合物顏色變為淺黃色(滴定)。隨後，立即饋入對應於聚合物之目標分子量的在環己烷中所需量之引發劑以起始聚合。將饋入引發劑之起始時間定義為聚合之起始時間。同時，藉由自饋入引發劑開始在反應器壁中加熱或冷卻至 60℃之最終聚合溫度達約 80 min 來提高溫度，直至指示定量轉化。然後添加聚合物 Ref. B 鏈末端改質劑二甲氧基二甲基矽烷(DMDS，量給出在表 2 中)。在添加甲醇之

後 20 min 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 2 及表 3 中給出。

表 2：聚合 1.

	Ref A	**Ref B**	**Ref C**	**Ref D**	**E**	**F**
環已烷/g	4794	4779	4779	4777	4778	4780
丁二烯/g	592	590	589	590	589	590
苯乙烯/g	254	253	253	253	253	253
TMEDA/mmol	6.35	5.75	5.94	5.94	5.94	5.75
nBuLi/mmol	4.23	3.83	3.96	3.96	3.96	3.83
單體/mmol	-	-	**1g** 8.24	**1h** 7.92	**1j** 8.24	**1l** 7.66
鏈末端改質劑/mmol	-	**DMDS** 4.60	-	-	-	-
Mp (PS)/ kg/mol	303	329	305	298	310	295
偶合率/%	1.6	1.4	1.4	2.4	1.7	1.1
乙烯基含量/%	55.3	54.9	55.5	54.8	54.8	54.3
苯乙烯含量/%	29.4	29.6	28.8	29.5	29.5	29.5
M_L /MU (直接在凝聚之後)	55.2	63.1	52.7	55.2	55.7	56.4

表 3：聚合物 2.

	G	**H**
環已烷/g	4777	4777
丁二烯/g	589	590
苯乙烯/g	253	253
TMEDA/mmol	5.94	5.93
nBuLi/mmol	3.96	3.95
單體/mmol	**1m** 7.92	**1k** 8.02
鏈末端改質劑/mmol	-	-
Mp (PS)/ kg/mol	303	297
偶合率/%	1.1	2.1
乙烯基含量/%	54.5	55.0
苯乙烯含量/%	29.1	29.8
ML /MU (直接在凝聚之後)	53.1	57.8

改質劑 **1g**：二乙基胺基二甲基乙烯基矽烷；**1h**：雙(二乙基胺基)甲基乙烯基矽烷

改質劑 **1g** 及 **1h** 係與 **1j-1k** 類似製備。

以 phr 計之二氧化矽化合物之混合配方

第一混合階段(非生產性混合)：

表 4：用於聚合物之混合及固化之成分：

SSBR	80

高順式 1,4-聚丁二烯 (Buna™順式 132-Schkopau，Trinseo Deutschland GmbH)	20
沉澱型二氧化矽(二氧化矽 7000 GR，Evonik Industries)	80
矽烷(Si 75，雙(三乙氧基矽基丙基)雙磺胺，Evonik Industries)	6.9
硬脂酸(Cognis GmbH)	1.0
抗臭氧化劑(Dusantox 6 PPD [N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺]，Duslo a.s.)	2.0
氧化鋅(Grillo-Zinkoxid GmbH)	2.5
臭氧保護蠟(Antilux 654，Lanxess AG)	1.5
柔軟劑(TDAE 油，VivaTec500，Hansen & Rosenthal KG)	20
第二混合階段(生產性混合)：	
硫(Solvay AG)	1.4
加速劑(TBBS，N-第三丁基-2-苯并噻唑次磺醯胺，Lanxess AG)	1.5
DPG (二苯胍，Vulkacit D，Lanxess AG)	1.5

二氧化矽填充之化合物之性能

表 5：由本發明之聚合物及參考聚合物製成之化合物之性能資料。

聚合物之固化橡膠	**凝聚之後的 ML [MU]**	**6 個月之後的 ML [MU]**	**CML [MU]**	**回彈 70 ℃ [%]**	**HBU [℃]**	**Proc.-Perf.指數 (CML*tan δ 60 ℃)-1**	**Tan δ 0 ℃ (DMA)**	**Tan δ 60 ℃ (DMA)**	**磨耗 [mm^3]**
Ref A* (未改質)	55.2	58.8	70.7	57.9	129.4	100	0.489	0.174	135
Ref B* (鏈末端改質)	63.1	69.0	90.1	58.3	121.1	95	0.462	0.144	134
Ref C (目前最佳技術)	52.7	55.8	85.4	**63.5**	115.1	123	0.424	0.117	138
Ref D (目前最佳技術)	55.2	97.4	98.1	63.8	112.8	104	0.491	0.121	131
E	55.7	57.7	80.0	62.3	115.1	122	0.451	0.126	138
F	56.4	62.2	85.5	**65.0**	114.4	138	0.438	0.104	121
G	53.1	57.1	79.5	63.1	117.5	125	0.433	0.124	132
H	57.8	76.3	93.8	**64.4**	114.6	121	0.448	0.108	125

*Ref A 及 Ref B 聚合物製造 w/o 胺基矽基單體。Ref A 之加工性能指數設定為 100 (越高越好)

【0091】 相較於未改質樣品 Ref A，鏈末端改質之樣品 Ref B 以及目前最佳技術樣品 Ref C 及 Ref D 明確指示由較高化合物黏度中所反映之對應改質所引起的更顯著的橡膠-填料相互反應。對於樣品 E、F、G、及 H 觀察到與樣品 Ref B、Ref C、及 Ref D 類似的趨勢，其展現在 79.5 MU (G)至 93.8 MU (H)範圍內之黏度且因此亦顯著高於未改質之 Ref A，強調個別胺基乙烯基矽烷共聚單體支持有效的橡膠-填料相互作用。樣品 E 及 G 進一步顯示在 70℃下分別 62.3%及 63.1%之回彈性，其與目前最佳技術樣品 Ref C 及 Ref D 之回彈性(63.5%及 63.8%)相當。相反，樣品 F 及 H 之在 70℃下的回彈性值明顯高出 1-2%，其可歸結於由於來源於相應胺基乙烯基矽烷之橡膠-填料相互作用甚至更有效，而彈性較高。這種趨勢與相對於樣品 E 及 G，較低的動態熱積聚、略高的化合物黏度、及減小至多 17%的在 60℃下的 tan δ 密切相關。相較於目前最佳技術樣品 Ref C 及 Ref D，樣品 F 及 H 仍展現顯著改良的在 60℃下的 tan δ 值，但是自鏈末端改質 Ref B 及特別是未改質 Ref A 之激增甚至更顯著。

【0092】 在關於加工指標化合物黏度 CML1+4 及滾動阻力指標在 60℃下之 tan δ 藉由將兩個反數值相乘以得到兩種關鍵尺寸之間的平衡的加工-性能指數(proc-perf 指數)(越高越好)時，特別是本發明之樣品 F 以 proc-perf 指數 138 明顯優於其他目前最佳技術樣品且因此提供加工與性能指示之間的目標衝突之最佳解決方案。本發明之所有樣品 E 至 H 提供優異的加工性能平衡，而不滲出在 TRGS-552 下具有高關注的二級胺。

【0093】 由於本文所比較之所有樣品之硫化橡膠之動態 T_g 非常類似，所以濕抓持力指標在 0℃下之 tan δ 及磨損指標 DIN 不表明除了在藉由本方法所給出之預期範圍內的偏差之外的任何值得注意的趨勢，即，如所預期，所觀察之偏差不顯著。

測試方法

A) 聚合物中結合之胺分析

【0094】 在蒸汽介導移除環己烷之後，將乾式聚合物溶解於甲苯(5 wt%)中。製備定義量之聚合物溶液。添加兩滴氯甲酸異丁酯(IBCF)，且將混合物在室溫下振盪 20 min。存在胺之衍生及所得胺甲酸酯至有機相之萃取同時發生。添加 400 µl 鹼性甲醇。將混合物振盪 5 min 以用於破壞過量的 IBCF。將甲苯相轉移至新的 10 mL 離心小瓶中且與 1 mL NaOH 水溶液混合 5 min 作為洗滌步驟。將甲苯相轉移至小瓶中且分析。

B) 混合時之胺排放(空氣)

【0095】 以具有 78 cm^3混合室之 Haake Rheomix OS (Thermo Scientific)執行空氣排放分析之混合實驗(一階段混合程序)。成分：100 phr SSBR、80 phr Ultrasil 7000GR、6.4 phr Si75、1.5 phr 硬脂酸。混合時間：30 min，最低溫度 150℃。以胺強化橡膠樣品測試實驗設置。添加量為 2000 ppm 之各胺(二乙胺、甲基哌嗪、乙基哌嗪)。偵測：DEA (300 mg/m^3)；甲基哌嗪(8 mg/m^3)；乙基哌嗪(0.4 mg/m^3)

C) 聚合物之胺基亞硝胺之莎列特式萃取

【0096】 將聚合物 Ref D 於含有亞硝氣之圓底燒瓶中儲存 3 天(狄賽爾煙模擬)。隨後，將聚合物在抗壞血酸存在下以甲醇連續萃取 24 h (索氏過程)以防止非硝化胺之氧化。以校準 GC/MS 分析樣品。

表 6：分析資料(胺及亞硝胺確定)

聚合物	校準量胺 [mg/kg]	聚合物中之胺 [mg/kg (%)]	空氣中之亞硝胺[mg/m^3]	聚合物中之亞硝胺[mg/kg]
Ref C	715 (DEA)	8 (1)	**未測量**	未測量
Ref D	1370 (DEA)	110 (8)	57	70
E	980 (MePip)	70 (7)	未測量	未測量
H	1900 (MePip)	195 (10)	**未發現**	未發現

DEA：N,N-二乙胺，MePip：N-甲基哌嗪；偵測限(對於 10 l 體積空氣)：DEA：

1.2 mg/m^3；MePip：1.8 mg/m^3。

【0097】 根據有害化合物之技術法則(TRGS-552)，橡膠及輪胎工業中 1 及 2 類亞硝胺 (例如，來自二乙胺、二丁胺)之限度為 0.5-1 μg/m^3 空氣。如上文所顯示，在式 1 之範疇外之胺基乙烯基矽烷不能以工業規模安全地應用。

樣品製備(活性碳管之空氣測量)：

【0098】 將具有活性碳(Draeger BIA)之樣品管置於混合室頂部上的氛圍中。以連續流量 0.8-1.0 l/min 取得(Draeger pump X-act 5000)空氣樣品達 15 min。將管以合適的蓋子封閉並於實驗室冰箱中儲存兩天。對於活性碳之溶劑脫附，以玻璃割刀打開管。將收集及突破區域轉移至分開的 11 ml 小瓶中。

【0099】 添加 2 mL 二氯甲烷/甲醇(75:25)-混合物，然後立即用隔膜蓋密封小瓶。將小瓶靜置在室溫下脫附並偶爾用手振盪。在 GC-MS 分析之前，將脫附溶液直接過濾至 GC-小瓶中。

【0100】 使用配備有 5973N 質譜儀之 Agilent 6890 氣相層析儀執行 GC-MS 分析。將 5%苯基-甲基矽氧烷(HP-5)毛細管柱(30 m x 0.32 mm I.D. × 0.25 μm 膜厚度)用於分離。層析條件如下：起始柱溫度為 40℃達 0.5 min，以 2.5℃/min 增加至 60℃，然後以 5℃/min 增加至 100℃，以 15℃/min 增加至 200℃，且最終以 35℃/min 增加至 280℃。將注射口及偵測器之溫度分別設定為 250℃及 230℃。以分流模式(1:50)自動執行 1 μL 樣品溶液之注射。以電子離子化模式(EI)操作質譜儀。以掃描模式進行採集，收集質量範圍為 40 至 400 m/z。

樣品製備(石英管之空氣測量)：

【0101】 將具有活性二氧化矽(Draeger ADS)之樣品管置於混合室頂部上的氛圍中。以連續流量 0.8-1.0 l/min 取得空氣樣品達 15 min。將管以合適的蓋子封閉並於實驗室冰箱中儲存兩天。對於活性二氧化矽碳之脫附，以玻璃割刀打開管。將收集及突破區域轉移至分開的 50 ml 離心管中，並添加 40 mL 鹼性水(NaOH)。

在室溫下將小瓶振盪 30 min。將 30 mL 脫附溶液用於衍生，應用以下過程：向脫附水溶液中添加 200 μL NaOH、3 mL 甲苯、及兩滴氯甲酸異丁酯(IBCF)，且在室溫下將混合物振盪 20 min。存在胺之衍生及所得胺甲酸酯至有機相之萃取同時發生。將上層相轉移至 10 mL 離心小瓶中，且添加 400 μl 鹼性甲醇。將混合物振盪 5 min 以破壞過量的 IBCF。將甲苯相轉移至新的 10 mL 離心小瓶中且與 1 mL NaOH 水溶液混合 5 min 作為洗滌步驟。將甲苯相轉移至小瓶中且分析。

【0102】 使用配備有 5973N 質譜儀之 Agilent 6890 氣相層析儀執行 GC-MS 分析。將 5%苯基-甲基矽氧烷(HP-5)毛細管柱(30 m x 0.32 mm I.D. × 0.25 μm 膜厚度)用於分離。層析條件如下：起始柱溫度為 40℃達 1 min，以 10℃/min 增加至 180℃，且最終以 30℃/min 增加至 300℃。將注射口及偵測器之溫度分別設定為 250℃及 230℃。以分流模式(1:50)自動執行 2 μL 樣品溶液之注射。以電子離子化模式(EI)操作質譜儀。以選擇離子監測模式進行採集(二乙胺-胺甲酸酯為 57；118；158 且甲基哌嗪-胺甲酸酯為 58；70；200)。

【0103】 使用 HEWLETT PACKARD HP 1100，藉由 SEC/RI 進行分子量分析。將溶離劑 THF 線上脫氣。溶劑流速為 1.0 ml/min。每次分析注射 100 μL 聚合物溶液。在 40℃下進行分析。最初基於聚苯乙烯校準來計算分子量並且在表中作為聚苯乙烯給出。實際分子量(SSBR 分子量)可藉由除以由 SEC/RI 與 SEC/MALLS 之分子量之間的早期比較衍生之因子來確定。該因子值視聚合物組合物(苯乙烯及丁二烯含量)且在某種程度上視分子量而定。對於具有 21%及 30%苯乙烯之 SSBR 可使用 1.52 之因子。

【0104】 在 5 mm BBO 探針中在 BRUKER Avance 400 上進行 NMR 光譜法。溶劑、頻率、及溫度在特性化資料中給出。

【0105】 在衰減全反射中量測之 FTIR 光譜係用於測定乙烯基含量及苯乙烯含量。

在下列條件下使用 DSC Q2000 測定玻璃轉移溫度：

重量　　：約 10 - 12 mg

樣品容器　　：Alu/S

溫度範圍　　：(-140...80)℃

加熱速率　　：分別為 20 K/min、5 K/min

冷卻速率　　：自由冷卻

沖洗氣體　　：20 ml Ar/min

冷卻劑　　：液態氮

【0106】　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。

【0107】　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。

201910358
專利案號：107125907

【發明摘要】

【中文發明名稱】

橡膠之製造中特定胺基矽基單體之用途

【英文發明名稱】

USE OF SPECIFIC AMINOSILYL MONOMERS IN THE MANUFACTURE OF RUBBER

【中文】

本發明係關於彈性聚合物特別是橡膠之製造中特定胺基矽基單體之用途。本發明特定言之係關於一種用於製備彈性聚合物之程序，其設計共聚合該等胺基矽基單體；因此獲得或可獲得之該彈性聚合物；非硫化及硫化聚合物組成物，其包含該彈性聚合物；及物品，其包含一或多種由該硫化聚合物組成物形成之組分。

【英文】

The invention relates to the use of specific aminosilyl monomers in the manufacture of elastomeric polymers, especially rubber. The invention specifically relates to a process for preparing an elastomeric polymer, involving the copolymerization of the aminosilyl monomers, the elastomeric polymer thus obtained or obtainable, non-vulcanized and vulcanized polymer compositions comprising the elastomeric polymer, and articles comprising one or more components formed from the vulcanized polymer composition.

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

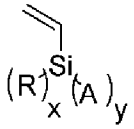
(無)

【特徵化學式】

(無)

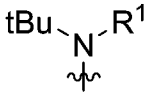
【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種用於製備彈性聚合物之程序，該程序包含在一或多種引發劑化合物存在下聚合一或多種共軛二烯單體、一或多種以下式 1 之胺基矽基單體、及視情況一或多種芳族單乙烯基單體：



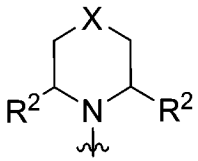
式 1

其中 x 及 y 為整數，其中 $x + y = 3$ 且 $y \geq 1$；各 R 獨立地選自 C_1-C_{30} 烴基；且各 A 獨立地為選自以下式 2 至 8 之胺基：



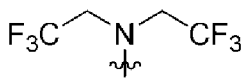
式 2

其中 tBu 為第三丁基且 R^1 為 C_1-C_8 烷基，

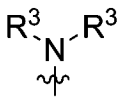


式 3

其中各 R^2 獨立地選自 C_1-C_8 烷基及-CH_2-O-$(CH_2)_{1-6}$-H，且 X 選自鍵、-O-、-CH_2-、及-CH_2CH_2-，



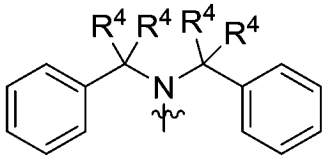
式 4



式 5

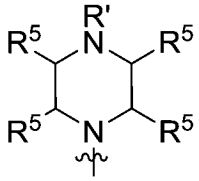
其中各 R^3 獨立地選自烯丙基、環己基、C_8-C_{20} 烷基、及-$(CH_2)_2$-Y_m-CH_3，其中 Y 獨立地選自-CH_2-、-O-、及-S-，m 為選自 5 至 17 之整數，且至少一

個 Y 選自-O-及-S-，限制條件為任何基團-O-及-S-僅連接-CH_2-或-CH_3，



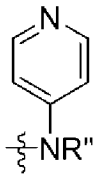
式 6

其中各 R^4 獨立地選自 H 及 C_1-C_8 烷基，



式 7

其中 R'選自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、及苄基；且各 R^5 獨立地選自 H、甲基、乙基、及丙基；



式 8

其中 R"選自線性或分支 C_1-C_8 烷基。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項之程序，其中該聚合為陰離子、自由基、或過渡金屬催化之聚合，較佳為陰離子聚合。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之程序，其中該等共軛二烯單體選自 1,3-丁二烯及異戊二烯。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之程序，其中基於經聚合單體之總重量，該等共軛二烯單體以 30 至 99.99 wt.%之總量聚合。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之程序，其中該芳族單乙烯基單體為苯乙烯。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之程序，其中基於經聚合

單體之總重量，該等芳族單乙烯基單體以至多 70 wt.%，具體而言 0 至 40 wt.% 之總量聚合。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之程序，其中該等式 1 之胺基矽基以每當量引發劑 0.5 至 100 當量，較佳每當量引發劑 1.25 至 10 當量、更佳每當量引發劑 1.25 至 5 當量之總量聚合。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之程序，其中該親法雞化合物選自甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、第三辛基鋰、異丙基鋰、苯基鋰、環己基鋰、2-丁基鋰、4-苯基丁基鋰、第三丁基二甲基矽基氧基丙基鋰、二烷基胺基丙基鋰、雙(三-N-烷基矽基)胺基丙基鋰、N-嗎啉基丙基鋰、聯苯鈉、萘鈉、萘鉀、1,3-雙(1-(苯基)1-鋰己基)苯、1,3-雙(1-(4-乙基苯基)1-鋰己基)苯、1,3-雙(1-(4-甲基-苯基)1-鋰己基)-苯、1,3-雙(1-(4-丙基-苯基)1-鋰己基)苯、1,3-雙(1-(4-(第三丁基)苯基)1-鋰己基)-苯、1,3-雙(1-(4-(二乙基胺基)苯基)1-鋰己基)-苯、1,3-雙(1-(4-(二甲基胺基)-苯基)-1-鋰己基)苯、1,3-雙(1-(4-乙氧基-苯基)1-鋰己基)-苯、1,3-雙(1-(4-(二甲氧基)-苯基)1-鋰己基)苯、(((二甲基-胺基)-二甲基-矽基)甲基)鋰、(((二乙基胺基)二甲基矽基)甲基)鋰、(((二丁基-胺基)-二甲基矽基)甲基)鋰、(((二己基胺基)二甲基矽基)甲基)鋰、(((二辛基-胺基)-二甲基矽基)甲基)鋰、(((二苄基胺基)二甲基矽基)甲基)鋰、((二甲基-(哌啶-1-基)矽基)甲基)鋰、((二甲基(嗎啉基)矽基)甲基)鋰、((二甲基-(4-甲基哌嗪-1-基)矽基)甲基)-鋰、((二甲基(4-乙基哌嗪-1-基)矽基)-甲基)-鋰、及((二甲基(4-苄基-哌嗪-1-基)矽基)甲基)鋰。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之程序，其中在該聚合期間添加一或多種鏈末端改質劑。

【第 10 項】　一種彈性聚合物，其可藉由如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之程序獲得。

【第 11 項】　一種非硫化聚合物組成物，其包含如申請專利範圍第 10 項之彈性聚合物及一或多種選自以下之其他組分：(i)添加至用於製備該聚合物之聚合程序中或由於該聚合程序而形成之組分，(ii)在自該聚合程序移除溶劑後剩餘的組分，及(iii)完成該聚合物製造程序之後添加至該聚合物的組分。

【第 12 項】　如申請專利範圍第 11 項之聚合物組成物，其包含一或多種選自以下之組分：增量劑油、穩定劑、樹脂、加工助劑、及其他聚合物。

【第 13 項】　如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之聚合物組成物，其進一步包含一或多種填料。

【第 14 項】　如申請專利範圍第 13 項之聚合物組成物，其中該一或多種填料選自碳黑、碳奈米管、石墨、石墨烯、二氧化矽、碳-二氧化矽雙相填料、黏土、碳酸鈣、碳酸鎂、木質素、基於玻璃粒子之填料、及澱粉或基於纖維素之填料。

【第 15 項】　如申請專利範圍第 11 項至第 14 項中任一項之聚合物組成物，其進一步包含一或多種硫化劑。

【第 16 項】　一種硫化聚合物組成物，其可藉由硫化如申請專利範圍第 15 項之聚合物組成物來獲得。

【第 17 項】　一種製備硫化聚合物組成物之方法，其包含硫化如申請專利範圍第 15 項之聚合物組成物之步驟。

【第 18 項】　一種物品，其包含至少一種由如申請專利範圍第 16 項之硫化聚合物組成物形成之組分。

【第 19 項】　如申請專利範圍第 18 項之物品，其選自輪胎、輪胎面、輪胎側壁、輪胎胎體、帶子、墊圈、密封件、軟管、振動阻尼器、鞋組件、高爾夫球、及軟管。