



(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 I413648 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099147329

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08F236/10 (2006.01)

(71)申請人：奇美實業股份有限公司 (中華民國) CHI MEI CORPORATION. (TW)

臺南市仁德區三甲村 59 之 1 號

(72)發明人：鄭貴倫 CHENG, KUEI LUN (TW)；黃辰寶 HUANG, CHEN PAO (TW)

(74)代理人：祁明輝；林素華；涂綺玲

(56)參考文獻：

JP 61-103902A

US 2003/0125468A1

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 0 頁

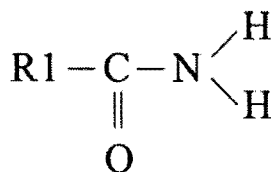
(54)名稱

共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法

CONJUGATED DIENE-VINYL AROMATIC HYDROCARBON COPOLYMER AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)摘要

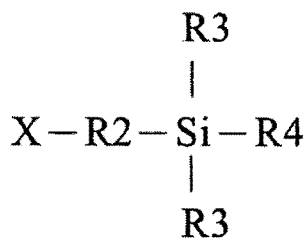
一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法。共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法包括使一第一混合物進行反應以得到一第二混合物。第一混合物包括一有機鹼金屬起始劑、一共軛二烯單體及一乙烯基芳香烴單體。改質第二混合物以得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。其中改質第二混合物的方法包括使第二混合物與一第一改質劑進行反應，以得到一第三混合物。第一改質



劑具有化學式(I)：

(I)；及使第三混合物與一第二改質劑進行反應，第

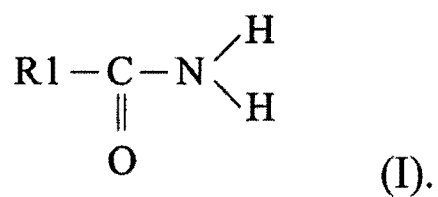
二改質劑具有化學式(II)：



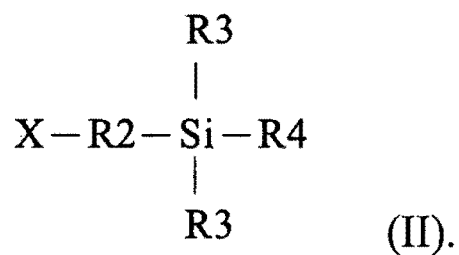
(II)。

A conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon copolymer and manufacturing method of the same are provided. The manufacturing method of the conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon copolymer includes making a first mixture carry on a reaction to produce a second mixture. The first mixture includes an organic alkali metal initiator, a conjugated diene monomer and a vinyl aromatic hydrocarbon monomer. Modify the second mixture to produce the conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon copolymer. The

method of modifying the second mixture includes making the second mixture to carry on a reaction with a first modifier to produce a third mixture. The chemical formula (I) of the first modifier is



Make the the third mixture carry on a reaction with a second modifier. The chemical formula (II) of the first modifier is



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99147329

※申請日： 99. 12. 31

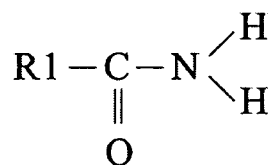
※IPC 分類：C08F 236/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法/
 CONJUGATED DIENE-VINYL AROMATIC
 HYDROCARBON COPOLYMER AND
 MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

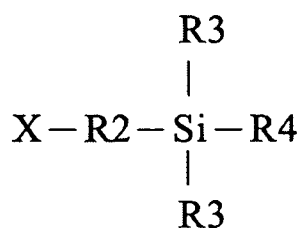
二、中文發明摘要：

一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法。
 共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法包括使一第一
 混合物進行反應以得到一第二混合物。第一混合物包括一
 有機鹼金屬起始劑、一共軛二烯單體及一乙烯基芳香烴單
 體。改質第二混合物以得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚
 物。其中改質第二混合物的方法包括使第二混合物與一第
 一改質劑進行反應，以得到一第三混合物。第一改質劑具
 有化學式(I)：



(I)；及

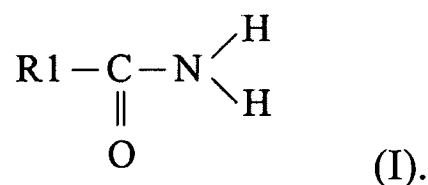
使第三混合物與一第二改質劑進行反應，第二改質劑具有
 化學式(II)：



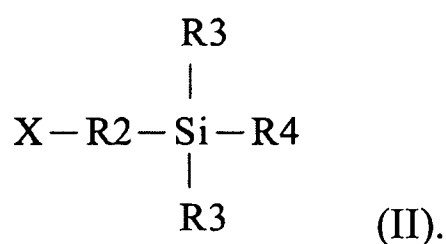
(II)。

三、英文發明摘要：

A conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon copolymer and manufacturing method of the same are provided. The manufacturing method of the conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon copolymer includes making a first mixture carry on a reaction to produce a second mixture. The first mixture includes an organic alkali metal initiator, a conjugated diene monomer and a vinyl aromatic hydrocarbon monomer. Modify the second mixture to produce the conjugated diene-vinyl aromatic hydrocarbon copolymer. The method of modifying the second mixture includes making the second mixture to carry on a reaction with a first modifier to produce a third mixture. The chemical formula (I) of the first modifier is



Make the the third mixture carry on a reaction with a second modifier. The chemical formula (II) of the first modifier is



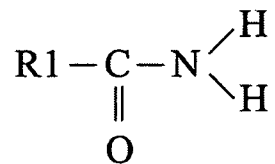
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法，且特別是有關於一種與白煙(silica)相容性良好之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法。

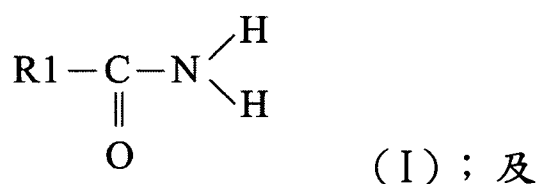
【先前技術】

共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物可用來製造輪胎，因此為了節約能源及行車之安全，其滾動阻力及耐濕滑性等性質極為重要。習知輪胎通常是於共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中加入碳黑，以增加輪胎之強度，但近年來由於石油能源逐漸枯竭及全球暖化等問題，輪胎業界開始研發以白煙取代碳黑，以期改善輪胎的滾動阻力，達到減少能源損耗的目的。但由於白煙相對於碳黑較不容易均勻分散於共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中，因此必須設法提高白煙與共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的相容性。一種改善的方法是在共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中加入白煙以準備製造輪胎時，使用改質劑進行混練。然而，此種改質混練通常由於摻混的分布不均以及反應性不佳，對共聚物的改質效果並不佳，甚至殘存未反應的改質劑在長時間儲存後也會對物性造成影響。因此研發出可省能源又可製備性質良好的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之方法，實為業界一致努力的目標。

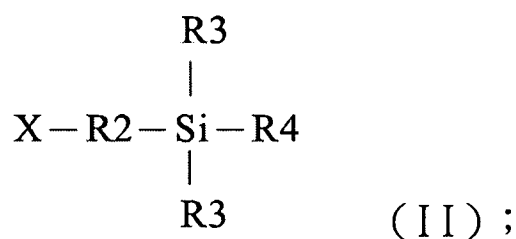
【發明內容】

本發明係有關於一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法。共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與白煙的相容性良好，與白煙混合後具有良好的耐濕滑性與低滾動阻力，有助於降低汽車駕駛時之能源損耗。

根據本發明之第一方面，提出一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法。共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法包括使一第一混合物進行反應以得到一第二混合物。第一混合物包括一有機鹼金屬起始劑、一共軛二烯單體及一乙烯基芳香烴單體。改質第二混合物以得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。其中改質第二混合物的方法包括使第二混合物與一第一改質劑進行反應，以得到一第三混合物。第一改質劑具有化學式(I)：



使該第三混合物與一第二改質劑進行反應。第二改質劑具有化學式(II)：

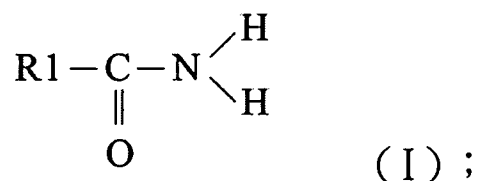


其中，R1 係選自於氫、-CH₂NH₂、-CH=CH₂、-(CH₂)₂CONH₂、-CH=CHCONH₂、-C₆H₄-CONH₂ 或 -CONH₂ 其中之一。X 選自於環氧丙氧基、異氰酸基或 2-(3,4-環氧環己基)其中之一。R2 選自於具有 2 至 3 個碳原子的烷基

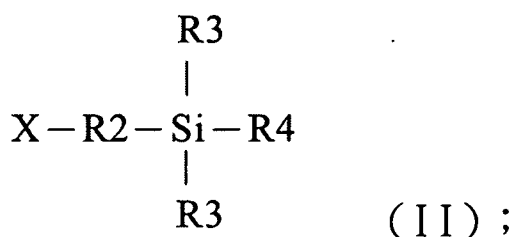
其中之一。R3 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷氧基其中之一。R4 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷基或烷氧基其中之一。

根據本發明之第二方面，提出一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。此共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物係以上述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物製備方法所形成。

根據本發明之第三方面，提出一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，係經由一共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與一第一改質劑和一第二改質劑在一溶劑中反應進行改質。溶劑中包含一有機鹼金屬起始劑，第一改質劑具有以下化學式(I)：



第二改質劑具有化學式(II)：



其中，R1 係選自於氫、-CH₂NH₂、-CH=CH₂、-(CH₂)₂CONH₂、-CH=CHCONH₂、-C₆H₄-CONH₂ 或 -CONH₂ 其中之一，X 選自於環氧丙氧基、異氰酸基或 2-(3,4-環氧環己基)其中之一，R2 選自於具有 2 至 3 個碳原子的烷基其中之一，R3 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷氧基其中之一，R4 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷基或烷氧基其中之一。

一。

為了對本發明之上述及其他方面有更佳的瞭解，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

本實施例製備出的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製造出的橡膠組合物，具有良好的耐濕滑性與低滾動阻力，可應用於輪胎製造上。且在製備共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之過程中，不需要大幅加熱或使用高溫溶液，可節省製備時所消耗的能源成本。

在本實施例中，提供二階段法與三階段法用以製造共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。以下先說明二階段法。使一第一混合物進行反應以得到一第二混合物。進行的反應為高分子聚合反應。第一混合物包括一有機鹼金屬起始劑、一共軛二烯單體及一乙烯基芳香烴單體。本實施形態之製造方法中所製造之第二混合物例如包含具有聚合活性末端的共軛二烯化合物-乙烯基芳香烴共聚物，其中該共聚物中係包含一共軛二烯單體單元以及一乙烯基芳香烴單體單元。

乙烯基芳香烴單體可包括一苯乙烯、一 α 甲基苯乙烯或上述之組合。共軛二烯單體可包括一1,3丁二烯、一異戊二烯、1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-甲基戊二烯、4-甲基戊二烯、2,4-己二烯等或上述之組合。共軛二烯單體因為聚合反應的關係，有進行1,4聚合而成的1,4結構以及進行1,2聚合而成的1,2結

構，共存於一分子鏈中。其中 1,4 結構可進一步分成順式與反式兩種；而 1,2 結構是一乙烯基在側鏈之結構。該乙烯基(1,2)結構佔聚合後共聚物之共軛二烯單體單元的百分比實質上可介於 20 到 70 之間。於一些實施例中，乙烯基(1,2)結構佔共軛二烯單體單元的百分比實質上係介於 55 到 70 之間，較佳為 63，而共軛二烯單體單元佔製得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 75 到 85 之間，較佳為 79，而乙烯基芳香烴單體單元佔製得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 15 到 25 之間，較佳為 21。於其他實施例中，若乙烯基(1,2)結構佔共軛二烯單體單元的百分比實質上介於 20 到 40 之間，較佳為 30，則共軛二烯單體單元佔製得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 80 到 90 之間，較佳為 85，而乙烯基芳香烴單體單元佔製得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 10 到 20 之間，較佳為 15。

於一實施例中，共軛二烯單體係 1,3 丁二烯，乙烯基芳香烴單體係苯乙烯。

另外，共軛二烯與乙烯基芳香烴單體的總重量：有機鹼金屬起始劑的重量係 100:0.01~0.5。有機鹼金屬起始劑可包括一乙基鋰、一正丙基鋰、一異丙基鋰、一正丁基鋰、一正戊基鋰、一苯基鋰、一甲苯基鋰或上述之組合。

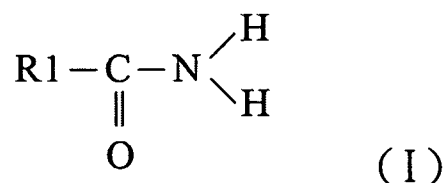
於一些實施例中，第一混合物可更可包括一溶劑與一微結構調整劑。作為本實施形態之製造方法中所用之溶劑，並不限定於以下者，可列舉飽和烴、芳香族烴等非極

性溶劑。溶劑可使用：戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷等脂環族烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴及包含該等之混合物之烴。於本實施形態之聚合反應中，為了使乙烯基芳香烴單體化合物與共軛二烯單體化合物無規共聚合，亦可添加作為乙烯化劑的少量極性化合物，亦可稱為微結構調整劑。作為極性化合物，並不限定於以下者，可使用：四氫呋喃、二乙醚、二[口号]烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基苯、2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷等醚類；四甲基乙二胺、二哌啶乙烷、三甲胺、三乙胺、吡啶、[口昆]啶等三級胺化合物；第三戊醇鉀、第三丁醇鉀、第三丁醇鈉、第三戊醇鈉等鹼金屬烷醇鹽化合物；三苯基膦等膦化合物；烷基或芳基磺酸化合物等。該等極性化合物可分別單獨使用，或將2種以上組合而使用。

於一實施例中，微結構調整劑之使用量，根據目的以及效果之程度而進行選擇。通常，微結構調整劑相對於起始劑1莫耳實質上而為0.01~100莫耳。根據所期望之乙烯(1,2)結構量，而可適量使用此種極性化合物(乙烯化劑)來作為聚合物二烯部分之微結構調節劑。

接著，改質第二混合物以得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。改質第二混合物的方法包括使第二混合物與一第一改質劑進行反應，以得到一第三混合物。然後，使第三混合物與一第二改質劑進行反應。

其中，第一改質劑具有化學式(I)：



R1 係選自於氫、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCONH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2$ 或 $-\text{CONH}_2$ 其中之一。第一改質劑可做為終止劑以終止第二混合物的聚合反應。此外，第一改質劑同時可對第二混合物進行末端改質，因此亦可當作改質劑。於實施例中，第一改質劑係在第二混合物的聚合反應完成後添加。第一改質劑之莫爾數實質上為有機鹼金屬起始劑之莫爾數的 0.7 到 1.3 倍之間。在一些實施例中，第一改質劑可包括甲醯胺(formamide)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)、N,N-二乙基甲醯胺(N,N-diethylformamide)、乙醯胺(acetamide)、N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide)、N,N-二乙基乙醯胺(N,N-diethylacetamide)、氨基乙醯胺(aminoacetamide)、N,N-二甲基-N',N'-二甲基氨基乙醯胺(N,N-dimethyl-N',N'-dimethylaminoacetamide)、N',N'-二甲基氨基乙醯胺(N',N'-dimethylaminoacetamide)、N'-乙基氨基乙醯胺(N'-ethylaminoacetamide)、N,N-二甲基-N'-乙基氨基乙醯胺(N,N-dimethyl-N'-ethylaminoacetamide)、N,N-二甲基氨基乙醯胺(N,N-dimethylaminoacetamide)、N-苯二乙醯胺(N-phenyldiacetamide)、丙烯醯胺(acrylamide)、N,N-

二甲基丙烯醯胺(N, N-dimethylacrylamide)、N, N-二甲基
 甲基丙烯醯胺(N, N-dimethylmethacrylamide)、丙醯胺
 (propionamide)、N, N-二甲基丙醯胺
 (N, N-dimethylpropionamide)、4-吡啶醯胺
 (4-pyridylamide)、N, N-二甲基 4-吡啶醯胺
 (N, N-dimethyl-4-pyridylamide)、苯甲醯胺
 (benzamide)、N-乙基苯甲醯胺(N-ethylbenzamide)、N-
 苯基苯甲醯胺(N-phenylbenzamide)、N, N-二甲基苯甲醯
 胺(N, N-dimethylbenzamide)、p-氨基苯甲醯胺
 (p-aminobenzamide)、N', N'-(p-二甲基氨基)苯甲醯胺
 (N', N'-(p-dimethylamino)benzamide)、N', N'-(p-二乙
 基氨基)苯甲醯胺
 (N', N'-(p-diethylamino)benzamide)、N'-(p-甲基氨基)
 苯甲醯胺(N'-(p-methylamino)benzamide)、N'-(p-乙基
 氨基)苯甲醯胺(N'-(p-ethylamino)benzamide)、N, N-二
 甲基-N'-(p-乙基氨基)苯甲醯胺
 (N, N-dimethyl-N'-(p-ethylamino)benzamide)、N, N-二
 甲基-N', N'-(p-二乙基氨基)苯甲醯胺
 (N, N-dimethyl-N', N'-(p-diethylamino)benzamide)、
 N, N-二甲基-p-氨基苯甲醯胺
 (N, N-dimethyl-p-aminobenzamide)、N-甲基二苯甲醯胺
 (N-methyldibenzamide)、N-乙醯基-N-2-萘基苯甲醯胺
 (N-acetyl-N-2-naphthylbenzamide)、丁二醯胺
 (succinamide)、順丁烯二醯胺(maleinamide)、鄰苯二甲
 醯胺(phthalamide)、N, N, N', N'-四甲基順丁烯二醯胺

TW6963PA

(N, N, N', N' -tetramethylmaleinamide)、N, N, N', N' -四甲基鄰苯二甲醯胺

(N, N, N', N' -tetramethylphthalamide)、丁二醯亞胺(succinimide)、N-甲基丁二醯亞胺

(N-methylsuccinimide)、順丁烯二醯亞胺(maleimide)、N-甲基順丁烯二醯亞胺(N-methylmaleimide)、鄰苯二甲醯亞胺(phthalimide)、N-甲基鄰苯二甲醯亞胺

(N-methylphthalimide)、草醯胺(oxamide)、N, N, N', N' -四甲基草醯胺(N, N, N', N' -tetramethyloxamide)、N, N-二甲基-p-氨基-苯乙醯胺

(N, N-dimethyl-p-amino-benzalacetamide)、菸鹼醯胺(nicotinamide)、N, N-二乙基菸鹼醯胺

(N, N-diethylnicotinamide)、1, 2-環己烷二甲醯胺

(1, 2-cyclohexanedicarboxamide)、N-甲基-1, 2-環己烷二甲醯胺(N-methyl-1, 2-cyclohexanedicarboximide)、

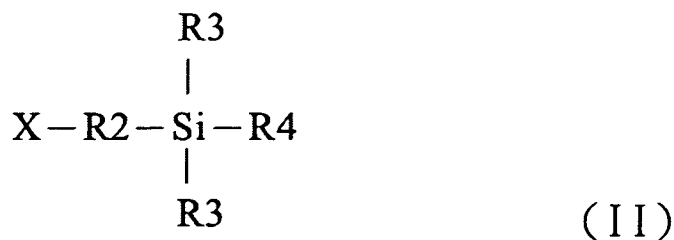
(胺基甲酸甲酯 methyl carbamate)、甲基 N-胺基甲酸甲酯(methyl N-methylcarbamate)、乙基 N, N-二胺基甲酸乙酯(ethyl N, N-diethylcarbamate)、苯氨基甲酸乙酯

(ethyl carbanilate)、乙基 p-N, N-二乙基苯氨基甲酸乙酯(ethyl p-N, N-diethylamino-carbanilate)、異三聚氰酸

(isocyanuric acid)、N, N', N''-三甲基異三聚氰酸

(N, N', N''-trimethylisocyanuric acid)、上述之組合或對應於上述化合物之含硫化合物。

另外，第二改質劑具有化學式(II)：



X 選自於環氧丙氧基、異氰酸基或 2-(3,4-環氧環己基)其中之一。R2 選自於具有 2 至 3 個碳原子的烷基其中之一，R3 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷氧基其中之一，R4 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷基或烷氧基其中之一。第二改質劑可參與第三混合物的改質反應。此外，第二改質劑同時可對第三混合物進行末端改質，因此亦可當作改質劑。於實施例中，第二改質劑係在該第三混合物的改質反應完成後添加。第二改質劑之莫爾數實質上為有機鹼金屬起始劑之莫爾數的 0.7 到 1.3 倍之間。在一些實施例中，第二改質劑可包括 2-環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷 (2-glycidoxyethyltrimethoxysilane)、2-環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷 (2-glycidoxyethyltriethoxysilane)、(2-環氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基矽烷 ((2-glycidoxyethyl)methyldimethoxysilane)、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltriethoxysilane)、甲基(3-環氧丙氧基丙基)二甲氧基矽烷 (methyl(3-glycidoxypropyl)dimethoxysilane)、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷

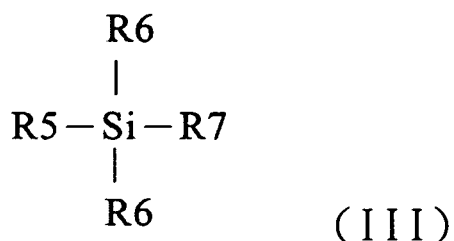
TW6963PA

(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane)、
 2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷
 (2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane)、
 2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二乙氧基矽烷
 (2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl(methyl)dimethoxysilane)、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷
 (3-isocyanatopropyltrimethoxysilane)、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷
 (3-isocyanatopropyltriethoxysilane)、3-異氰酸基丙基甲基二乙氧基矽烷
 (3-isocyanatopropylmethyldiethoxysilane)、3-異氰酸基丙基三異丙氧基矽烷
 (3-isocyanatopropyltriisopropoxysilane)或上述之組合。

在實施例中，經過改質後製得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物可以添加此共聚物的不良溶劑，例如使用醇類(如甲醇、乙醇或異丙醇)等使聚合物析出，或以高於溶劑溫度之熱水或水蒸汽去除溶劑，而分離出該共聚物。在一實施例中，經過改質後製得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之分子量分散度(polydispersity index, PDI)實質上介於1到3之間，平均分子量實質上介於20000到1000000之間。其測定方式，係利用具示差曲折率偵測及光散射偵測兩項功能之凝膠透析層析儀(GPC, Waters Company 製)作為簡初器測定。

以下說明三階段法，三階段法與前述之二階段法相

似，但不同之處在於二階段法中第三混合物與第二改質劑反應後係得到一第四混合物。且改質第四混合物的方法更包括使第四混合物與一第三改質劑進行反應，第三改質劑具有化學式(III)：



其中，R5 選自於具有 1 至 12 個碳原子的烷基、烷氧基、芳香基、芳氧基(aroxyl)或環烷基其中之一。R6 選自於具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基或芳氧基其中之一。R7 選自於具有 1 至 12 個碳原子的烷基、烷氧基、芳氧基或環烷基其中之一。第三改質劑可參與第四混合物的改質反應。此外，第三改質劑同時可對第四混合物進行末端改質，因此亦可當作改質劑。於實施例中，第三改質劑係在第四混合物的改質反應完成後添加。第三改質劑之莫爾數實質上為有機鹼金屬起始劑之莫爾數的 0.7 到 1.3 倍之間。第三改質劑可包括乙基(三甲氧基)矽烷(ethyl(trimethoxy)silane)、苯基(三正丁氧基)矽烷(phenyl(tri-n-butoxy)silane)、二環己基(二苯氧基)矽烷(dicyclohexyl(diphenoxy)silane)、二癸基(二癸氧基)矽烷(didecyl(didecoxy)silane)、四-十二烷氧基矽烷(tetradodecoxysilane)、四苯氧基矽烷(tetraphenoxysilane)或上述之組合。

以下更列舉數個實施例與比較例以清楚說明用不同

的化學成份做為高分子聚合反應之改質劑的製備過程。並更進一步比較利用此些例子製備出的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，所做出的橡膠組合物彼此之間的性質差異。以下實施例 1 到 4 以及比較例 1 到 2 說明以二階段法製備共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。實施例 5 到 8 以及比較例 3 到 4 說明以三階段法製備共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。如無特別之說明，於製備共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備過程中，關於重量份係定義為每 100 重量份之苯乙烯單體+丁二烯單體，特定物質所具有的重量份。例如 0.3 重量份的正丁基鋰，意指相對於 100 重量份之苯乙烯單體+丁二烯單體，正丁基鋰的用量是 0.3 重量份。於製備橡膠組合物的製備過程中，關於重量份係定義為相對於每 100 重量份改質後之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，特定物質所具有的重量份。例如 30 重量份的白煙，意指每 100 重量份改質後之苯乙烯-丁二烯共聚物，白煙係 30 重量份。

< 實施例 1 >

首先，將 800 公克之環己烷加入一反應槽中當作溶劑，並維持恆溫 45°C。接著，取 0.3 重量份之 2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷(2,2-ditetrahydrofurylpropane, DTHFP)加入反應槽中做為結構調整劑。然後，取 0.048 重量份之正丁基鋰(n-butyllithium)加入反應槽中做為高分子聚合反應的起始劑。接著，取 44.7 公克的苯乙烯

(styrene)做為第一單體，168.3 公克的丁二烯(butadiene)做為第二單體加入反應槽中進行高分子聚合反應，入料時間為 50 分鐘。高分子聚合反應進行約 55 分鐘後，加入 3.5 重量份的丁二烯作為高分子鏈末端。此時取樣去除溶劑後，利用 IR 或 NMR 量得此高分子中乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基的比例為 63%。此高分子的苯乙烯單體單元約佔整體丁二烯單體單元與苯乙烯單體單元的 21 重量百分比。約 5 分鐘後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的甲醯胺(formamide)，並攪拌 10 分鐘。然後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)，並攪拌 10 分鐘後出料，以熱水去除環己烷、乾燥後得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。所得共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均分子量為:55.1 萬；數目平均分子量為:34.5 萬，分子量分散度 (polydispersity index, PDI) 為 $M_w/M_n=1.6$ 。

<實施例 2>

除了加入之 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)改為異氰酸丙基三乙氧基矽烷(3-(triethoxysilyl)propylisocyanate)，其餘部分與實施例 1 類似，因此不予贅述。所得共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。重量平均分子量為:48.5 萬；數目平均分子量

為:28.4 萬，分子量分散度(polydispersity index, PDI) 為 $M_w/M_n=1.7$ 。

< 比較例 1 >

除了加入之甲醯胺(formamide)與 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)皆改為甲醇外，其餘部分與實施例 1 類似，因此不予贅述。所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。重量平均分子量為:46.4 萬；數目平均分子量為:32.8 萬，分子量分散度(polydispersity index, PDI)為 $M_w/M_n=1.42$ 。

< 實施例 3 >

首先，將 800 公克之環己烷加入一反應槽中當作溶劑，並維持恆溫 45°C。接著，取 0.03 重量份之 2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷(2,2-ditetrahydrofurylpropane, DTHFP)加入反應槽中做為結構調整劑。然後，取 0.048 重量份之正丁基鋰(n-butyllithium)加入反應槽中做為高分子聚合反應的起始劑。接著，取 26.3 公克的苯乙烯(styrene)做為第一單體，149.3 公克的丁二烯(butadiene)做為第二單體加入反應槽中進行高分子聚合反應，入料時間為 50 分鐘。高分子聚合反應進行約 55 分鐘後，加入 3.5 重量份的丁二烯作為高分子鏈末端。此時取樣去除溶劑後，利用 IR 或 NMR 量得此高分子中乙烯基(1,2)結構佔丁二烯中順式、反式以及乙烯基的比例為 30%。此高分子的苯乙烯約佔整體丁二烯與苯乙烯的 15 重量百分比。約 5

分鐘後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的甲醯胺 (formamide)，並攪拌 10 分鐘。然後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)，並攪拌 10 分鐘後出料，以熱水去除環己烷、乾燥後得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均分子量為：47.7 萬；數目平均分子量為：34.4 萬，分子量分散度 (polydispersity index, PDI) 為 $M_w/M_n=1.39$ 。

< 實施例 4 >

除了加入之 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) 改為異氰酸丙基三乙氧基矽烷 (3-(triethoxysilyl)propylisocyanate)，其餘部分與實施例 3 類似，因此不予贅述。所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均分子量為：48.9 萬；數目平均分子量為：30.5 萬，分子量分散度 (polydispersity index, PDI) 為 $M_w/M_n=1.66$ 。

< 比較例 2 >

除了加入之甲醯胺 (formamide) 與 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) 皆改為甲醇外，其餘部分與實施例 3 類似，因此不予贅述。

TW6963PA

所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均分子量為:78.4 萬;數目平均分子量為:45.0 萬,分子量分散度(polydispersity index, PDI)為 $M_w/M_n=1.74$ 。

接下來,利用上述使用二階段法之各例子製備出的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物製成橡膠組合物,並測試各個橡膠組合物之性質。以下成分係用於前述實施例 1~4 以及比較例 1~2 之橡膠組合物:

白煙(silica, ULTRASIL EVONIK 製造)

油(中油#3)

抗氧化劑(Ix-1076, CIBA 製造)

Si69(雙-3-(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫化物, Degussa AG 製造)

氧化鋅(ZnO , HA 製造)

硬酯酸(TPSA1865)

二苯胍(Diphenyl Guanidine, FLEXSYS 製造)

n-環己基-2-苯並噻唑次磺酰胺
(n-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide, CBS, FLEXSYS 製造)

硫(三角牌)

首先,分別取 700 公克之實施例 1 到 4 與比較例 1 到 2 所製造出來的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物並混練一分鐘後,再添加 30 重量份的白煙(silica)、10 重量份的

油、1 重量份的抗氧化劑(Ix-1076)及 2 重量份的氧化鋅以及 2 重量份的硬酯酸混練 1.5 分鐘。接著，再添加 30 重量份的白煙(silica)1.5 分鐘之後，再添加 2 重量份的二苯胍(Diphenyl Guanidine, DPG)混練 2.5 分鐘後出料。上述之程序係以班伯里(banbury)式混合機完成。

接著，於室溫老化 0.5 小時後，加入 4.8 重量份的矽烷偶聯劑(Si69)均勻混合。然後，在室溫老化 24 小時後添加 2 重量份的 n-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺(n-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide, CBS)與 2 重量份的硫後可得到一橡膠組合物，上述程序係以滾動(roll)式混合機完成。接下來，將以實施例 1 到 4 與比較例 1 到 2 製備出的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，所製造出來的橡膠組合物做性質分析與比較。

以下使用 TA 儀器公司製造，型號為 DMA Q800 的黏彈性測定裝置測定各個橡膠組合物的性質。測定模式為拉伸模式，測定頻率為 20Hz。測定的項目有動態儲存彈性模數(E)以及損失正弦($\tan \delta$)。測定動態儲存彈性模數(E)時的溫度設定在 60°C，測定的形變程度為 0.5% 到 10%。在形變程度 0.5% 測得的動態儲存彈性模數減掉在形變程度 10% 測得的動態儲存彈性模數，可得到動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)。動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)之數值越小，表示橡膠組合物與白煙(silica)的相容性越好。另外，測定損失正弦($\tan \delta$)時的升溫速度為每分鐘 3°C，測定損失正弦時的溫度選擇在 0°C 與 60°C，且測定形變為 0.045%。在 0°C 下的損失正弦越高，代表橡膠組合物之耐濕滑性越

好。在 60°C 下的損失正弦越高，代表橡膠組合物滾動阻力越高。利用各個例子之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物製成的橡膠組合物之詳細測量數據整理如下列表一。

表一

	$\Delta E'$	$\tan \delta (0^\circ\text{C})$	$\tan \delta (60^\circ\text{C})$
實施例 1	3.6	0.971	0.058
實施例 2	4.3	0.962	0.060
比較例 1	6.0	0.922	0.087
實施例 3	4.4	0.144	0.045
實施例 4	4.8	0.142	0.047
比較例 2	7.4	0.140	0.063

表一的實施例 1 到 2 與比較例 1 中，乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基結構的比例為 63%，係屬多量乙烯基結構程度(high vinyl grade)。此些多量乙烯基(1,2)結構程度之例子的量測結果中，實施例 1 與實施例 2 的動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)分別為 3.6 與 4.3，遠小於比較例 1 之動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)之 6.0。顯示利用實施例 1 與 2 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物與矽有良好的相容性。此外，在溫度 0°C 下，利用實施例 1 與實施例 2 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦($\tan \delta$)分別為 0.971 與 0.962，大於比較例 1 在 0°C 下之損失正弦($\tan \delta$)之 0.922。顯示利用實施例 1 與實施例 2

的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的耐濕滑性。在溫度 60°C 下，利用實施例 1 與實施例 2 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦($\tan \delta$)分別為 0.058 與 0.060，小於比較例 1 在 60°C 下之損失正弦($\tan \delta$)之 0.087。顯示利用實施例 1 與實施例 2 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的滾動阻力。

另外，表一的實施例 3 到 4 與比較例 2 中，乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基結構的比例為 30%，係屬中量乙烯基結構程度(medium vinyl grade)。此中量乙烯基結構程度之例子的量測結果中，實施例 3 與實施例 4 的動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)分別為 4.4 與 4.8，遠小於比較例 2 之動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)之 7.4。顯示利用實施例 3 與 4 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物與矽有良好的相容性。此外，在溫度 0°C 下，利用實施例 3 與實施例 4 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦($\tan \delta$)分別為 0.144 與 0.142，大於比較例 2 在 0°C 下之損失正弦($\tan \delta$)之 0.140。顯示利用實施例 3 與實施例 4 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的耐濕滑性。在溫度 60°C 下，利用實施例 3 與實施例 4 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦($\tan \delta$)分別為 0.045 與 0.047，小於比較例 2 在 60°C 下之損失正弦($\tan \delta$)之 0.063。顯示利用實施例 3 與實施例 4 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物

所製成的橡膠組合物具有良好的滾動阻力。

< 實施例 5 >

首先，將 800 公克之環己烷加入一反應槽中當作溶劑，並維持恆溫 45°C。接著，取 0.3 重量份之 2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷(2,2-ditetrahydrofurylpropane, DTHFP)加入反應槽中做為結構調整劑。然後，取 0.048 重量份之正丁基鋰(n-butyllithium)加入反應槽中做為高分子聚合反應的起始劑。接著，取 44.7 公克的苯乙烯(styrene)做為第一單體，168.3 公克的丁二烯(butadiene)做為第二單體加入反應槽中進行高分子聚合反應，入料時間為 50 分鐘。高分子聚合反應進行約 55 分鐘後，加入 3.5 重量份的丁二烯單體作為高分子鏈末端。此時取樣去除溶劑後，利用 IR 或 NMR 量得此高分子中乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基結構的比例為 63%。此高分子的苯乙烯單體單元約佔整體丁二烯單體單元與苯乙烯單體單元的 21 重量百分比。約 5 分鐘後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的甲醯胺(formamide)，並攪拌 10 分鐘。然後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)，並攪拌 10 分鐘。接著，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的四乙氧基矽烷(tetraethoxysilane)，並攪拌 10 分鐘後出料，以熱水去除環己烷、乾燥後得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均

分子量為:55.3 萬；數目平均分子量為:35.5 萬，分子量分散度(polydispersity index, PDI)為 $M_w/M_n=1.56$ 。

< 實施例 6 >

除了加入之 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)改為異氰酸丙基三乙氧基矽烷

(3-(triethoxysilyl)propylisocyanate)，其餘部分與實施例 5 類似，因此不予贅述。所得共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。重量平均分子量為:55.1 萬；數目平均分子量為:37.1 萬，分子量分散度(polydispersity index, PDI)為 $M_w/M_n=1.51$ 。

< 比較例 3 >

同比較例 1，因此不予贅述。

< 實施例 7 >

首先，將 800 公克之環己烷加入一反應槽中當作溶劑，並維持恆溫 45°C。接著，取 0.03 重量份之 2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷(2,2-ditetrahydrofurylpropane, DTHFP)加入反應槽中做為結構調整劑。然後，取 0.048 重量份之正丁基鋰(n-butyllithium)加入反應槽中做為高分子聚合反應的起始劑。接著，取 26.3 公克的苯乙烯(styrene)做為第一單體，149.3 公克的丁二烯(butadiene)做為第二單體加入反應槽中進行高分子聚合反應，入料時

間為 50 分鐘。高分子聚合反應進行約 55 分鐘後，加入 3.5 重量份的丁二烯單體作為高分子鏈末端。此時取樣去除溶劑後，利用 IR 或 NMR 量得此高分子中乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基結構的比例為 30%。此高分子的苯乙烯單體單元約佔整體丁二烯單體單元與苯乙烯單體單元的 15 重量百分比。約 5 分鐘後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的甲醯胺(formamide)，並攪拌 10 分鐘。然後，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypopyltrimethoxysilane)，並攪拌 10 分鐘。接著，加入莫爾數為起始劑莫爾數之 1.05 倍的四乙氧基矽烷(tetraethoxysilane)，並攪拌 10 分鐘後出料，以熱水去除環己烷、乾燥後得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均分子量為:46.8 萬；數目平均分子量為:34.7 萬，分子量分散度(polydispersity index, PDI)為 $M_w/M_n=1.35$ 。

<實施例 8>

除了加入之 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(3-glycidoxypopyltrimethoxysilane)改為異氰酸丙基三乙氧基矽烷(3-(triethoxysilyl)propylisocyanate)，其餘部分與實施例 7 類似，因此不予贅述。所得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物重量平均分子量為:48.1 萬；數目平均分子量為:35.3 萬，分子量分散度(polydispersity index, PDI)為

$M_w/M_n=1.36$ 。

< 比較例 4 >

同比較例 2 類似，因此不予贅述。

接下來，利用上述使用三階段法之各例子製備出的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物製成橡膠組合物，其方法如上所述，因此不予贅述。利用三階段法中各個例子之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物製成的橡膠組合物之詳細測量數據整理如下列表二。

表二

	$\Delta E'$	$\tan \delta (0^\circ\text{C})$	$\tan \delta (60^\circ\text{C})$
實施例 5	3.3	0.975	0.054
實施例 6	3.3	0.980	0.052
比較例 3	6.0	0.922	0.087
實施例 7	4.2	0.146	0.042
實施例 8	3.9	0.150	0.039
比較例 4	7.4	0.140	0.063

表二的實施例 5 到 6 與比較例 3 中，乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基結構的比例為 63%，係屬多量乙烯基結構程度(high vinyl grade)。此些多量乙烯基(1,2)結構程度之例子的量測結果中，實施例 5 與實施例 6 的動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)分別為 3.3 與 3.3，遠小於比較例 3 之動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)

之 6.0。顯示利用實施例 5 與 6 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物與矽有良好的相容性。此外，在溫度 0°C 下，利用實施例 5 與實施例 6 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦 ($\tan \delta$) 分別為 0.975 與 0.980，大於比較例 3 在 0°C 下之損失正弦 ($\tan \delta$) 之 0.922。顯示利用實施例 5 與實施例 6 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的耐濕滑性。在溫度 60°C 下，利用實施例 5 與實施例 6 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦 ($\tan \delta$) 分別為 0.054 與 0.052，小於比較例 3 在 60°C 下之損失正弦 ($\tan \delta$) 之 0.087。顯示利用實施例 1 與實施例 2 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的滾動阻力。

另外，表二的實施例 7 到 8 與比較例 4 中，乙烯基(1,2)結構佔丁二烯單體單元中順式、反式以及乙烯基結構的比例為 30%，係屬中量乙烯基結構程度 (medium vinyl grade)。此中量乙烯基(1,2)結構程度之例子的量測結果中，實施例 7 與實施例 8 的動態儲存彈性模數差 (ΔE) 分別為 4.2 與 3.9，遠小於比較例 4 之動態儲存彈性模數差 (ΔE) 之 7.4。顯示利用實施例 7 與 8 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物與矽有良好的相容性。此外，在溫度 0°C 下，利用實施例 7 與實施例 8 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦 ($\tan \delta$) 分別為 0.146 與 0.150，大於比較例 4 在 0°C 下之損失正弦 ($\tan \delta$) 之 0.140。顯示利用實施例 7

與實施例 8 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的耐濕滑性。在溫度 60°C 下，利用實施例 7 與實施例 8 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物量測出的損失正弦($\tan \delta$)分別為 0.042 與 0.039，小於比較例 4 在 60°C 下之損失正弦($\tan \delta$)之 0.063。顯示利用實施例 7 與實施例 8 的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物所製成的橡膠組合物具有良好的滾動阻力。

由上述內容可得知本實施例提出之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其製備方法，並不需利用到混練技術，僅需直接反應即可得到共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。因此在製備共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之過程中可省去大部分的能源成本，並且得到與矽相容性佳、耐濕滑性佳與滾動阻力小的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

綜上所述，雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。本發明所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。因此，本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

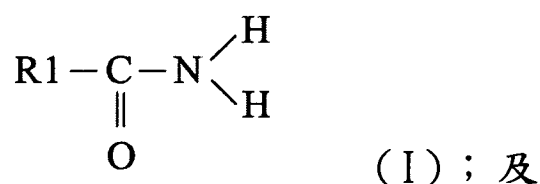
1. 一種共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，包括：

使一第一混合物進行反應以得到一第二混合物，該第一混合物包括：

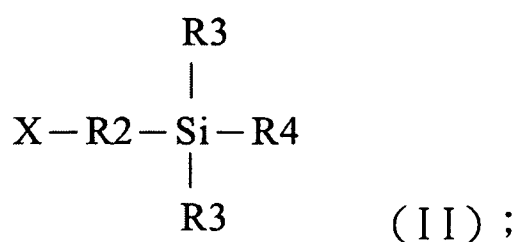
- 一有機鹼金屬起始劑；
- 一共軛二烯單體；及
- 一乙烯基芳香烴單體；以及

改質該第二混合物以得到該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，其中改質該第二混合物的方法包括：

使該第二混合物與一第一改質劑進行反應，以得到一第三混合物，該第一改質劑具有化學式(I)：



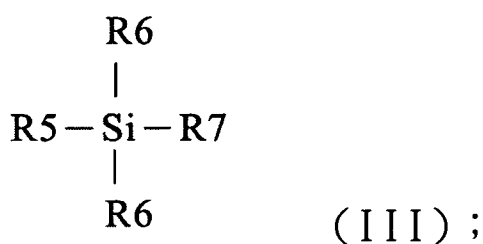
使該第三混合物與一第二改質劑進行反應，該第二改質劑具有化學式(II)：



其中，R1係選自於氫、-CH₂NH₂、-CH=CH₂、-(CH₂)₂CONH₂、-CH=CHCONH₂、-C₆H₄-CONH₂或-CONH₂其中之一，X選自於環氧丙氧基、異氰酸基或2-(3,4-環氧環己基)其中之一，R2選自於具有2至3個碳原子的烷基其中之一，R3選自於具有1至3個碳原子的

烷氧基其中之一，R4 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷基或烷氧基其中之一。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該第三混合物與該第二改質劑反應後係得到一第四混合物，改質該第四混合物的方法更包括使該第四混合物與一第三改質劑進行反應，該第三改質劑具有化學式(III)：



其中，R5 選自於具有 1 至 12 個碳原子的烷基、烷氧基、芳香基、芳氧基(aroxyl)或環烷基其中之一，R6 選自於具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基或芳氧基其中之一，R7 選自於具有 1 至 12 個碳原子的烷基、烷氧基、芳氧基或環烷基其中之一。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該第三改質劑包括乙基(三甲氧基)矽烷(ethyl(trimethoxy)silane)、苯基(三正丁氧基)矽烷(phenyl(tri-n-butoxy)silane)、二環己基(二苯氧基)矽烷(dicyclohexyl(diphenoxy)silane)、二癸基(二癸氧基)矽烷(didecyl(didecoxy)silane)、四-十二烷氧基矽烷(tetradodecoxysilane)、四苯氧基矽烷(tetraphenoxysilane)或上述之組合。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之共軛二烯-乙烯基

芳香烴共聚物的製備方法，其中該第三改質劑之莫爾數實質上為該有機鹼金屬起始劑之莫爾數的 0.7 到 1.3 倍之間。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該共軛二烯單體係 1,3 丁二烯，該乙烯基芳香烴單體係苯乙烯。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該共聚物中係包含一共軛二烯單體單元以及一乙烯基芳香烴單體單元，該共軛二烯單體單元另包含一乙烯基結構，該乙烯基結構佔該共聚物之該共軛二烯單體單元的百分比實質上介於 20 到 70 之間。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中，該乙烯基結構佔該共軛二烯單體單元的百分比實質上介於 55 到 70 之間，該共軛二烯單體單元佔該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 75 到 85 之間，該乙烯基芳香烴單體單元佔該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 15 到 25 之間。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中，該乙烯基結構佔該共軛二烯單體單元的百分比實質上介於 20 到 40 之間，該共軛二烯單體單元佔該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 80 到 90 之間，該乙烯基芳香烴單體單

元佔該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量百分比實質上介於 10 到 20 之間。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該第一改質劑之莫爾數實質上為該有機鹼金屬起始劑之莫爾數的 0.7 到 1.3 倍之間，該第二改質劑之莫爾數實質上為該有機鹼金屬起始劑之莫爾數的 0.7 到 1.3 倍之間。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該共軛二烯單體以及該乙烯基芳香烴單體之總重量：該有機鹼金屬起始劑的重量係 100:0.01~0.5。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該第二改質劑包括 2-環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷

(2-glycidoxyethyltrimethoxysilane)、2-環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷(2-glycidoxyethyltriethoxysilane)、

(2-環氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基矽烷

((2-glycidoxyethyl)methyldimethoxysilane)、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷

(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane)、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷

(3-glycidoxypropyltriethoxysilane)、甲基(3-環氧丙氧基丙基)二甲氧基矽烷

(methyl(3-glycidoxypropyl)dimethoxysilane)、

2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷

TW6963PA

(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane)、
2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷
(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane)、
2-(3,4-環氧環己基)乙基(甲基)二乙氧基矽烷
(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl(methyl)dimethoxysilane)、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷
(3-isocyanatopropyltrimethoxysilane)、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷
(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)、3-異氰酸基丙基甲基二乙氧基矽烷
(3-isocyanatopropylmethyldiethoxysilane)、3-異氰酸基丙基三異丙氧基矽烷
(3-isocyanatopropyltriisopropoxysilane)或上述之組合。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該有機鹼金屬起始劑包括一乙基鋰、一正丙基鋰、一異丙基鋰、一正丁基鋰、一正戊基鋰、一苯基鋰、一甲苯基鋰或上述之組合。

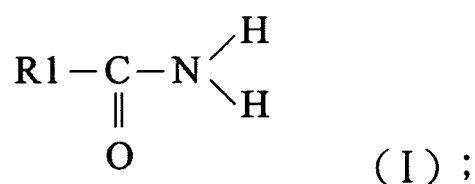
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之平均分子量實質上介於 20000 到 1000000 之間。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的製備方法，其中該共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之分子量分散度(polydispersity index, PDI)

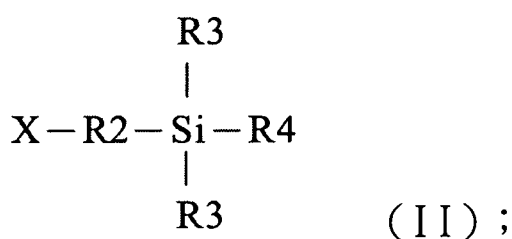
實質上介於 1 到 3 之間。

15. 一種共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物，其係以申請專利範圍第 1 項所述之製備方法所形成。

16. 一種共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物，係經由一共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物與一第一改質劑和一第二改質劑在一溶劑中反應進行改質，該溶劑中包含一有機鹼金屬起始劑，該第一改質劑具有以下化學式(I)：



該第二改質劑具有化學式(II)：



其中，R1 係選自於氫、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCONH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2$ 或 $-\text{CONH}_2$ 其中之一，X 選自於環氧丙氧基、異氰酸基或 2-(3,4-環氧環己基)其中之一，R2 選自於具有 2 至 3 個碳原子的烷基其中之一，R3 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷氧基其中之一，R4 選自於具有 1 至 3 個碳原子的烷基或烷氧基其中之一。