



- (21)申請案號：105133879 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 20 日
- (51)Int. Cl. : C07F7/10 (2006.01) C08F236/10 (2006.01)  
 C08F236/14 (2006.01) C08L9/06 (2006.01)  
 C08J3/24 (2006.01) B60C1/00 (2006.01)
- (30)優先權：2015/10/21 歐洲專利局 15190827.4
- (71)申請人：盛禧奧歐洲有限責任公司(瑞士) TRINSEO EUROPE GMBH (CH)  
 瑞士
- (72)發明人：帕克 那堤賈 PARK, NATJA (DE)；羅斯勒 麥可 ROSSLE, MICHAEL (DE)；蒂  
 勒 史文 THIELE, SVEN (DE)；辛德瑞區 丹尼爾 HEIDENREICH, DANIEL  
 (DE)；蓋特史安克 班傑明 GUTSCHANK, BENJAMIN (DE)
- (74)代理人：惲軼群；劉法正
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 44 頁

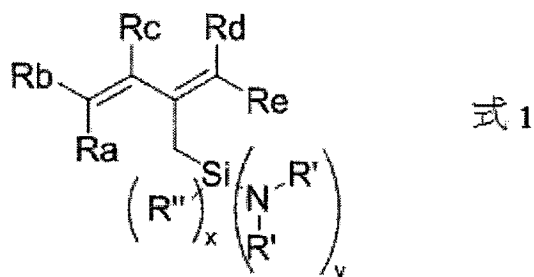
## (54)名稱

用於彈性體聚合物之官能化的胺基矽烷官能化二烯

AMINOSILANE-FUNCTIONALIZED DIENES FOR USE IN FUNCTIONALIZATION OF  
 ELASTOMERIC POLYMERS

## (57)摘要

本發明係關於以下式 1 之新穎胺基矽烷官能化二烯化合物：

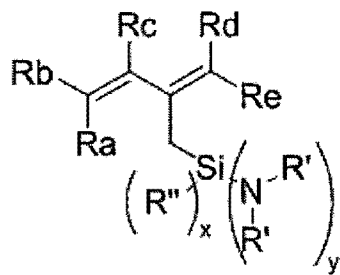


其中各 R' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、參(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)矽烷基及烯丙基，其中兩個 R' 基團可連接而形成環，且該環除了 Si 鍵結之氮原子外還可包含氧原子、氮原子、>N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)基團及硫原子中之一或多者；各 R'' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烴基；R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 獨立地選自氫、甲基及乙基；x 為選自 0、1 及 2 之整數，y 為選自 1、2 及 3 之整數，且 x+y=3。

該等二烯化合物適用作共軛二烯單體，視情況連同芳族乙烯基單體之聚合中之改質單體，從而產生聚合物，特定而言為彈性體聚合物，該等聚合物可有利地用於諸如輪胎之橡膠製品中。

本發明進一步係關於一種製備該等二烯化合物之方法、一種製備彈性體聚合物之方法、涉及該等二烯化合物之用途、可由此獲得之彈性體聚合物、包含該彈性體聚合物之非固化或固化(硫化)聚合物組合物、一種製備該硫化聚合物組合物之方法及包含由該硫化聚合物組合物形成之組分的製品。

The present invention relates to novel aminosilane-functionalized diene compounds of the following Formula 1:



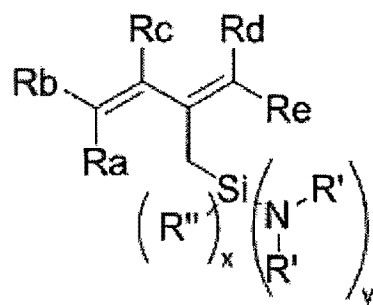
Formula 1

wherein each R' is independently selected from C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alkylaryl, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl or C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alkylaryl)silyl and allyl, wherein two R' groups may be connected to form a ring and the ring may contain, further to the Si-bonded nitrogen atom, one or more of an oxygen atom, a nitrogen atom, an >N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alkylaryl) group and a sulfur atom; each R'' is independently selected from C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbyl; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> and R<sub>e</sub> are independently selected from hydrogen, methyl and ethyl; x is an integer selected from 0, 1 and 2, y is an integer selected from 1, 2 and 3 and x + y = 3.

The diene compounds are useful as modifying monomers in the polymerization of conjugated diene monomers, optionally together with aromatic vinyl monomers, thus producing polymers, specifically elastomeric polymers, which can favorably be used in rubber articles such as tires.

The present invention further relates to a process for preparing said diene compounds, a process for preparing an elastomeric polymer, involving the use of said diene compounds, the thus-obtainable elastomeric polymer, a non-cured or cured (vulcanized) polymer composition including said elastomeric polymer, a method of making the vulcanized polymer composition, and an article comprising a component formed from the vulcanized polymer composition.

特徵化學式：



式 1

## 發明摘要

G07F 7/10 (2006.01)  
 G08F 236/10 (2006.01)  
 G08F 236/14 (2006.01)  
 G08L 9/06 (2006.01)  
 G08J 3/24 (2006.01)  
 B60C 1/00 (2006.01)

※ 申請案號：105133879

※ 申請日：105.10.20

※IPC 分類：

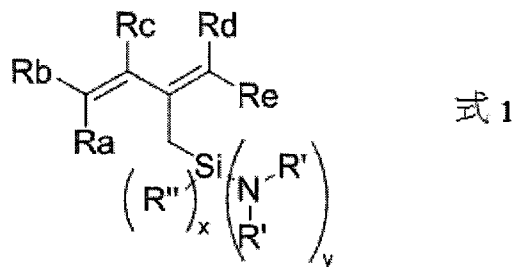
## 【發明名稱】(中文/英文)

用於彈性體聚合物之官能化的胺基矽烷官能化二烯

AMINOSILANE-FUNCTIONALIZED DIENES FOR USE IN  
 FUNCTIONALIZATION OF ELASTOMERIC POLYMERS

## 【中文】

本發明係關於以下式 1 之新穎胺基矽烷官能化二烯化合物：



其中

各 R' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、參(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)矽烷基及烯丙基，其中兩個 R' 基團可連接而形成環，且該環除了 Si 鍵結之氮原子外還可包含氧原子、氮原子、>N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)基團及硫原子中之一或多者；

各 R'' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 獨立地選自氫、甲基及乙基；

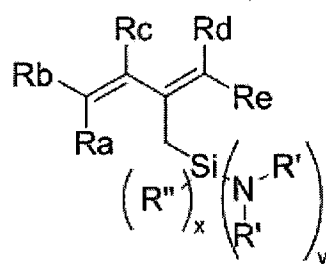
x 為選自 0、1 及 2 之整數，y 為選自 1、2 及 3 之整數，且 x + y = 3。

該等二烯化合物適用作共軛二烯單體，視情況連同芳族乙烯基單體之聚合中之改質單體，從而產生聚合物，特定而言為彈性體聚合物，該等聚合物可有利地用於諸如輪胎之橡膠製品中。

本發明進一步係關於一種製備該等二烯化合物之方法、一種製備彈性體聚合物之方法、涉及該等二烯化合物之用途、可由此獲得之彈性體聚合物、包含該彈性體聚合物之非固化或固化(硫化)聚合物組合物、一種製備該硫化聚合物組合物之方法及包含由該硫化聚合物組合物形成之組分的製品。

## 【英文】

The present invention relates to novel aminosilane-functionalized diene compounds of the following Formula 1:



Formula 1

wherein

each R' is independently selected from C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alkylaryl, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl or C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alkylaryl)silyl and allyl, wherein two R' groups may be connected to form a ring and the ring may contain, further to the Si-bonded nitrogen atom, one or more of an oxygen atom, a nitrogen atom, an >N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> alkylaryl) group and a sulfur atom;

each R'' is independently selected from C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbyl;

R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub> and R<sub>e</sub> are independently selected from hydrogen, methyl and ethyl;

x is an integer selected from 0, 1 and 2, y is an integer selected from 1, 2 and 3 and x + y = 3.

The diene compounds are useful as modifying monomers in the polymerization of conjugated diene monomers, optionally together with aromatic vinyl monomers, thus producing polymers, specifically elastomeric polymers, which can favorably be used in rubber articles such as tires.

The present invention further relates to a process for preparing said diene compounds, a process for preparing an elastomeric polymer, involving the use of said diene compounds, the thus-obtainable elastomeric polymer, a non-cured or cured (vulcanized) polymer composition including said elastomeric polymer, a method of making the vulcanized polymer composition, and an article comprising a component formed from the vulcanized polymer composition.

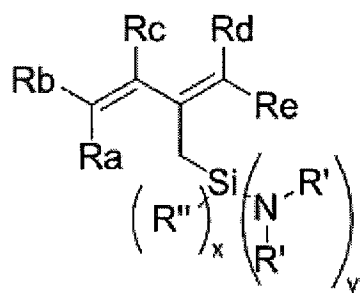
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



式 1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

用於彈性體聚合物之官能化的胺基矽烷官能化二烯  
AMINOSILANE-FUNCTIONALIZED DIENES FOR USE IN  
FUNCTIONALIZATION OF ELASTOMERIC POLYMERS

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於新穎二烯化合物，該等二烯化合物適用作共軛二烯單體，視情況連同芳族乙烯基單體之聚合中之改質單體，從而產生聚合物，特定而言為彈性體聚合物，該等聚合物可有利地用於諸如輪胎之橡膠製品中。

## 【先前技術】

【0002】 日益增加之油價及要求降低汽車二氧化碳排放之國家立法迫使輪胎及橡膠生產者生產「燃料高效」且因此燃料節約輪胎。一種獲得燃料高效輪胎之方法在於產生遲滯損失降低之輪胎調配物。交聯彈性體聚合物組合物之遲滯損失與其在 60°C 下之  $\tan \delta$  值相關(參見 ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties-part 1: General guidance)。

【0003】 在 60°C 下之  $\tan \delta$  值相對較小之硫化彈性體聚合物組合物通常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。相比之下，在 0°C 下之較低  $\tan \delta$  值對應於輪胎產品之濕抓地效能惡化。因此，一般公認的是，較低滾動阻力輪胎可以濕抓地性質惡化為代價加以製造。舉例而言，若在無規溶聚苯乙烯-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°C 下之  $\tan \delta$  與在 0°C 下之  $\tan \delta$  兩者均降低，從而通常對應於輪胎之滾動阻力提高及濕抓地效能惡化。因此，當恰當評估橡膠硫化物效能時，應監測在 60°C 下之  $\tan \delta$  與在 0°C 下之  $\tan \delta$  兩者，以及輪胎熱積聚。

【0004】 WO 2012/091753 (Bridgestone Corp.)係關於矽烷官能化聚合

物及由其製備之橡膠硫化物。作者描述某些烯基胺基矽烷用於引發陰離子聚合之用途。

【0005】 US 2010/0056712 (Sumitomo Chemical Co.)係關於一種藉由使共軛二烯單體與乙基胺基矽烷在鹼金屬催化劑存在下聚合而獲得之共軛二烯聚合物。

【0006】 WO 2011/028523 (Bridgestone Corp.)係關於一種製備聚二烯之方法，該方法包括共軛二烯單體與基於鏷系元素之催化劑系統在乙基矽烷、烯丙基矽烷或烯丙基乙基矽烷存在下之聚合。

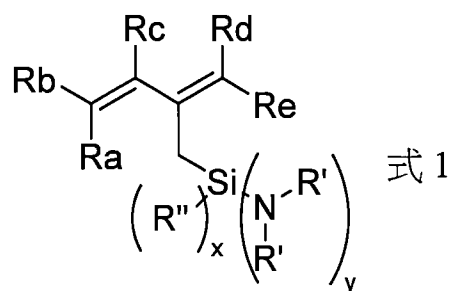
【0007】 WO 2015/055252 (Trinseo Europe GmbH)係關於乙基矽烷化合物，該等化合物適用作共軛二烯單體諸如 1,3-丁二烯、視情況連同芳族乙基單體諸如苯乙烯之聚合中之改質單體。

【0008】 本發明旨在提供固化彈性體聚合物(橡膠)組合物及用於提供此類組合物之手段，其中該等組合物顯示提高之  $\tan \delta$  值，其對應於滾動阻力及濕抓地效能之平衡改良。

### 【發明內容】

【0009】 本發明尤其基於以下發現：上述目標可藉由在特定胺基矽烷官能化二烯化合物存在下進行共軛二烯單體諸如 1,3-丁二烯(「丁二烯」)及異戊二烯之聚合來解決。

【0010】 因此，在第一態樣中，本發明提供一種以下式 1 之二烯化合物：



其中

各 R' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、參(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)矽烷基及烯丙基，其中兩個 R' 基團可連接而形成環，且該環除了 Si 鍵結之氮原子外還可包含氧原子、氮原子、

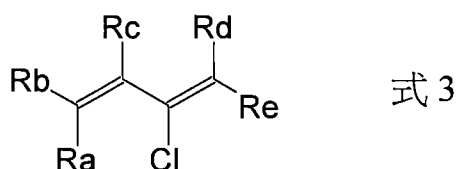
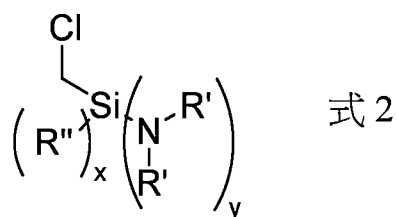
>N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)基團及硫原子中之一或多者；

各 R'' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烴基；

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 獨立地選自氫、甲基及乙基；

x 為選自 0、1 及 2 之整數，y 為選自 1、2 及 3 之整數，且 x + y = 3。

【0011】 在第二態樣中，本發明提供一種製備本發明第一態樣之式 1 二烯化合物之方法，該方法包括使式 2 化合物與式 3 化合物在(i)選自包括鎂、鋅、鋁及硼之群的金屬及(ii)過渡金屬催化劑存在下在溶劑中反應：



其中

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R'、R''、x 及 y 為如在本發明第一態樣中(一般而言)且在其任何實施例中所定義。

【0012】 在第三態樣中，本發明提供一種製備彈性體聚合物之方法，該方法包括以下步驟：使至少一種共軛二烯單體、如本發明第一態樣中所定義之式 1 二烯化合物及視情況選用之一或多種芳族乙烯基單體在引發劑化合物或催化劑存在下聚合以形成活性彈性體聚合物。

【0013】 在第四態樣中，本發明提供一種可藉由使至少一種共軛二烯單體、如本發明第一態樣中所定義之式 1 二烯化合物及視情況選用之一或多種芳族乙烯基單體在引發劑化合物或催化劑存在下聚合而獲得之彈性體聚合物。

【0014】 在第五態樣中，本發明提供一種非固化聚合物組合物，其包含如在本發明第四態樣中所定義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製程中或由於該聚合製程而形

成之組分，(ii)在自該聚合製程移除溶劑之後剩餘之組分，及(iii)在完成該聚合物製造制程之後添加至該聚合物中之組分，從而包含藉由施加(但不限於)機械混合器添加至「無溶劑」聚合物中之組分。

**【0015】** 在第六態樣中，本發明提供一種硫化聚合物組合物，其係藉使包含一或多種硫化劑之本發明非固化聚合物組合物硫化而獲得。

**【0016】** 在第七態樣中，本發明提供一種製備硫化聚合物組合物之方法，該方法包括使包含一或多種硫化劑之本發明非固化聚合物組合物硫化之步驟

**【0017】** 在第八態樣中，本發明提供一種包含至少一種由本發明之硫化聚合物組合物形成之組分的製品。

**【0018】** 已發現，滾動阻力及濕抓地性之顯著提高可藉由利用本發明之胺基矽烷官能化二烯化合物作為用於製備彈性體聚合物之主鏈改質劑來完成，該等彈性體聚合物具體而言為 SSBR、PBR、PIR、SSIR 及 SSIBR，更具體而言為 SSBR 及 PBR，包括高順式及低順式 BR，諸如藉由使用 Nd 催化劑產生之高順式 BR。舉例而言，本發明之固化(硫化) SSBR 顯示在 0 °C 下之  $\tan \delta$  及在 60 °C 下之  $\tan \delta$  的優異或改良之平衡，從而反映相較於不基於本發明二烯化合物之 SSBR，低滾動阻力及高濕抓地性之較佳平衡。此外，該固化橡膠、尤其固化 SSBR 顯示可接受或甚至改良之加工性質，諸如可接受之慕尼(CML1-4)黏度。

### **【圖式簡單說明】**

(無)

### **【實施方式】**

式 1 之胺基矽烷官能化二烯化合物

**【0019】** 本發明第一態樣之式 1 二烯化合物之特徵為在二烯結構之 2 位經胺基矽烷基取代，經由亞甲基(-CH<sub>2</sub>-)鍵結。

**【0020】** 在式 1 之二烯化合物中，各 R'較佳獨立地選自甲基、乙基、正丁基、正己基、正辛基、環己基及苄基。

**【0021】** 在一個實施例中，兩個 R'基團連接以連同 Si 鍵結之氮原子形成 5 至 12 員環，諸如環己基胺基團、環庚基胺基、環辛基胺基、環十二

烷基胺基或環戊基胺基，較佳為 5 至 8 員環。在另一個實施例中，y 為 1 且基團-(NR'R')<sub>y</sub> 由哌嗪表示，在 4 位之氮原子處視情況經 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、哌啶或嗎啉取代。在另一個實施例中，兩個 R' 基團各自為乙基，其再次經由氧原子連接，從而與 Si 鍵結之氮原子形成嗎啉環。

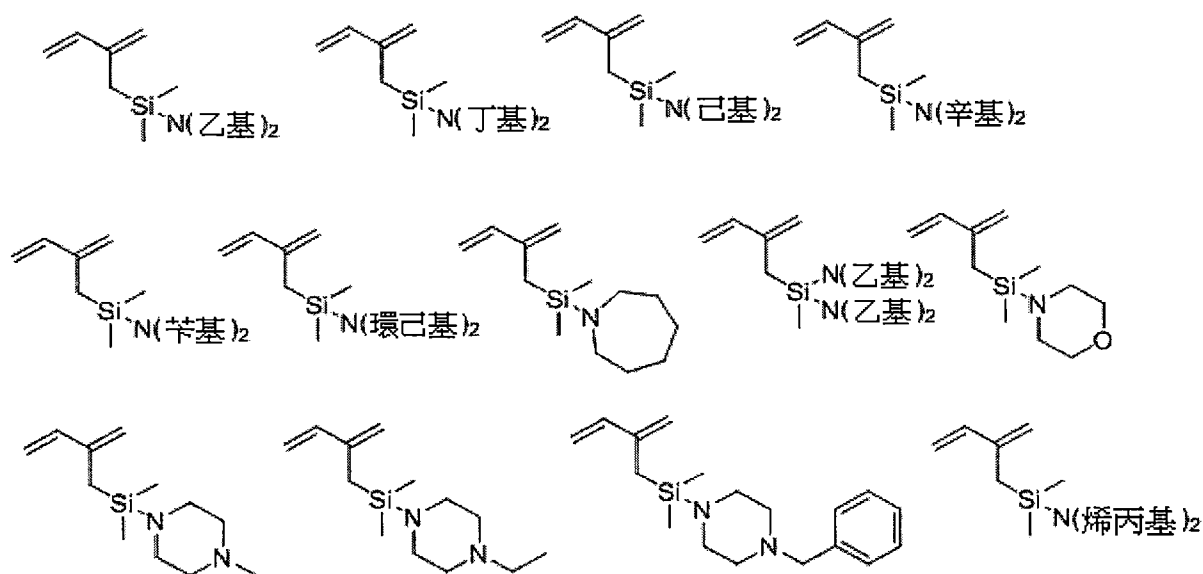
【0022】 R'' 之 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烴基包括 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基及苯基。其較佳為甲基。

【0023】 在一較佳實施例中，x 及 y 各自為 1。

【0024】 R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 較佳為相同且更佳各自為氫。

【0025】 在一個實施例中，R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 各自為氫且 x 及 y 獨立地為選自 1 及 2 之整數(且式 1 之所有其他取代基為如上文或在本文定義之其他實施例中所定義)。

【0026】 在特定實施例中，式 1 之二烯化合物由以下化合物表示：



式 1 之胺基矽烷官能化二烯化合物之製備

【0027】 根據本發明之第二態樣，式 1 之二烯化合物可藉由使式 2 化合物與式 3 化合物在(i)選自由鎂、鋅、鋁及硼組成之群的金屬及(ii)過渡金屬催化劑存在下在溶劑中反應來製備。

【0028】 在式 2 之化合物中，R'、R''、x 及 y 之含義與式 1 之二烯化合物之 R'、R''、x 及 y 之含義相同，包括其任何實施例，如上文所定義。式 2 之化合物為新穎化合物，其中 R'' 為甲基，y 為 1 且基團-(NR'R')<sub>y</sub> 由哌嗪表示，在 4 位之氮原子處視情況經 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、哌

啉或嗎啉取代。其可藉由使(氯甲基)矽烷與相應胺  $\text{HNR}'_2$  反應來製備。

**【0029】** 式 3 之化合物為氯丁二烯或氯丁二烯衍生物且較佳為氯丁二烯。

**【0030】** 在一個實施例中，過渡金屬催化劑係基於具有配體之鎳、鈮、鉑、鐵或其他第 VIII 族金屬。在一優選實施例中，含鎳催化劑之通式為  $\text{ML}_2\text{X}_2$ ，其中 M 為鎳，L 為含磷配體且 X 為鹵素。較佳過渡金屬催化劑為具有配體之鎳催化劑，諸如雙(二苯基磷)丙烷二氯化鎳(II)、雙(二苯基磷)乙烷二氯化鎳(II)、1,1'-雙(二苯基磷)二茂鐵二氯乙醯丙酮鎳(II)氯化物；或具有配體之鈮催化劑，諸如肆(三苯基磷)鈮(0)或雙(二亞苄基丙酮)鈮(0)。較佳使用雙(二苯基磷)-丙烷二氯化鎳(II)、雙(二苯基磷)乙烷二氯化鎳(II)及肆(三苯基磷)鈮(0)。更佳使用雙(二苯基磷)-丙烷二氯化鎳(II)。該催化劑可基於式 3 化合物之量，以 0.01 至 20 mol%、較佳 0.1 至 10 mol% 且更佳 0.2 至 5 mol% 之量使用。

**【0031】** 在一個實施例中，在該方法中使用之金屬為鎂、鋅、硼或鋁，較佳為鎂或鋅，且更佳為鎂以形成格裏納試劑(Grignard reagent)。對於催化格裏納反應，可在該反應中添加催化量之例如二溴乙烷、氯化鋅( $\text{ZnCl}_2$ )、碘( $\text{I}_2$ )或苄基氯。當用於該第二態樣之方法中之金屬為鎂時，該反應通常為式 2 之(氯甲基)胺基矽烷與式 3 之氯丁二烯或氯丁二烯衍生物在催化系統存在下之格裏納反應。(氯甲基)二甲基胺基矽烷之製備描述於例如 WO2014/040640 中。在一個實施例中，本發明第二態樣之方法包括以下步驟：(i)使式 2 化合物與鎂在溶劑中反應以形成格裏納試劑，及(ii)使該格裏納試劑與式 3 之化合物在鎳催化劑存在下反應。較佳地，該格裏納試劑與氯丁二烯之莫耳比為 0.95 至 3 當量，較佳為 1.0 至 2 當量且更佳為 1.01 至 1.5 當量。該反應可在對於熟習此項技術者而言將顯而易見之條件下進行。

**【0032】** 在一個實施例中，該金屬與式 2 化合物之莫耳比為 0.95 至 3 當量，較佳為 1.0 至 2 當量且更佳為 1.01 至 1.5 當量。

**【0033】** 在另一個實施例中，該溶劑為醚或硫醚，例如選自四氫呋喃(THF)、二乙醚、2-甲基四氫呋喃、第三丁基甲基醚、二噁烷、環戊基甲基醚及其兩者或兩者以上之混合物，較佳四氫呋喃。該溶劑中該等試劑之總

濃度通常在 0.1 至 2.0 M 之範圍內。

【0034】 一般而言，(2-亞甲基-丁-3-烯基)矽烷之製備描述於 US2013/196019 (對應於 WO 2011/116223)中，其內容以全文引用之方式併入本文。本發明之式 1 二烯化合物與 US 2013/196019 中製備之矽烷區別在於矽烷基額外攜帶胺基取代基，但通常可以相應方式來製備。

#### 聚合

【0035】 根據本發明第三態樣之製備彈性體聚合物之方法包括以下步驟：使至少一種共軛二烯單體、如本發明第一態樣中或在其任何實施例中所定義之式 1 二烯化合物及視情況選用之一或多種芳族乙烯基單體在引發劑化合物或催化劑存在下聚合以形成活性彈性體聚合物。該彈性體聚合物通常可藉由陰離子、自由基或過渡金屬催化之聚合來製備。在一優選實施例中，該彈性體聚合物藉由陰離子聚合來製備。在另一優選實施例中，該彈性體聚合物藉由過渡金屬催化之聚合來製備。該彈性體聚合物可在分批、連續或半分批聚合製程中製備。兩種或兩種以上式 1 二烯化合物可組合使用。該聚合可在溶劑中進行且可用鏈末端改質劑、包括經改質之偶合劑的偶合劑、無規化化合物及聚合加速劑化合物中之一或多者進行。

【0036】 在一個實施例中，基於可聚合單體之總量，式 1 二烯化合物之量為 0.01 至 50 wt.%，較佳為 0.02 至 20 wt.%，更佳為 0.04 至 10 wt.%，甚至更佳為 0.05 至 5 wt.%。

【0037】 除了以下特定揭示內容之外，關於聚合技術之一般可適用指導，包括聚合引發劑化合物；極性配位體化合物及加速劑(用於增加/改變引發劑之反應性、用於隨機排列芳族乙烯基單體及/或用於隨機排列及/或改變引入聚合物中之 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；單體；及適合製程條件描述於 US2011/082253 (對應於 WO 2009/148932)中，其內容以全文引用之方式併入本文。

#### 共軛二烯單體

【0038】 用於本發明第三態樣之方法中的至少一種共軛二烯單體為不同於式 1 二烯化合物且不在該二烯化合物之範圍內的單體。適用於本發明中之例示性共軛二烯單體包括 1,3-丁二烯、2-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基)-1,3-丁二烯諸如

异戊二烯(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-己二烯及 1,3-環辛二烯及 2-(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 烯基)-1,3-丁二烯，例如像香葉烯或法呢烯。可使用兩種或兩種以上共軛二烯之混合物。較佳共軛二烯包括 1,3-丁二烯及异戊二烯。在一個實施例中，該共軛二烯為 1,3-丁二烯。

#### 芳族乙烯基單體

**【0039】** 視情況選用之芳族乙烯基單體包括單乙烯基芳族化合物，亦即具有僅一個乙烯基連接至芳族基團之化合物；及具有兩個或兩個以上乙烯基連接至芳族基團之二或更高乙烯基芳族化合物。視情況連同該至少一種共軛二烯使用之例示性芳族乙烯基單體包括苯乙烯、C<sub>1-4</sub> 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、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯及 4-第三丁基苯乙烯)、二苯乙烯、乙烯基苄基二甲胺、(4-乙烯基苄基)二甲胺基乙基醚、N,N-二甲胺基乙基苯乙烯、第三丁氧基苯乙烯、乙烯基吡啶及二乙烯基芳族化合物(諸如 1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯及 1,4-二乙烯基苯)。兩種或兩種以上芳族乙烯基單體可組合使用。較佳芳族乙烯基單體為單乙烯基芳族化合物，更佳為苯乙烯。視施加而定，單乙烯基芳族化合物可基於在聚合反應中使用之單體的總重量，以 40-70 wt.% 或 15-40 wt.% 或 2-15 wt.% 之總量使用。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)之二或更高乙烯基芳族化合物可以 1 wt.% 或 1 wt.% 以下(基於用於製備聚合物之單體之總莫耳重量)之總量使用。在一較佳實施例中，1,2-二乙烯基苯與選自苯乙烯、丁二烯及异戊二烯之一或多者組合使用，從而形成例如 SBR (苯乙烯丁二烯橡膠)、BR (丁二烯橡膠)、IR (异戊二烯橡膠)、ISBR (异戊二烯苯乙烯丁二烯橡膠)或 SIR (苯乙烯异戊二烯橡膠)。

#### 其他單體

**【0040】** 除了式 1 二烯化合物之共聚單體之外，可用於製備本發明之彈性體聚合物之共軛二烯單體及芳族乙烯基單體亦包括丙烯酸單體如丙烯腈、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)。

#### 引發劑化合物

**【0041】** 在本發明第三態樣之一個實施例中，引發劑化合物用於聚合中。兩種或兩種以上引發劑化合物可組合使用。該引發劑化合物可為單價或多價(二價、三價等)引發劑化合物。適合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之錯合物、含鹼金屬之寡聚物及路易斯酸-鹼錯合物。例示性鹼金屬包括鋰、鈉、鉀、銨及銻。例示性有機鹼金屬化合物包括乙基鋰、正丁基鋰、第三丁基鋰、第二辛基鋰、異丙基鋰、苯基鋰、環己基鋰、2-丁基鋰、4-苯基丁基鋰、第二丁基二甲基矽烷基氧基-丙基鋰、二烷基胺基丙基鋰、N-嗎啉基丙基鋰、二異丙基胺化鋰、哌啶鋰、吡咯啶鋰、二鋰化二苯基乙烯化合物、多鋰化三乙基苯化合物、聯苯鈉、萘鈉及萘鉀。鹼金屬與極性化合物之間之例示性錯合物包括鋰-四甲基乙二胺錯合物、鋰-四氫呋喃錯合物、鋰-二四氫呋喃丙烷錯合物及其鈉及鉀類似物。更較佳地，該引發劑化合物為單或二鋰烷基、烷基芳基或芳基化合物。其他有用之引發劑包括在 WO2014/040640 中描述之胺基矽烷聚合引發劑及在 WO 2015/010710 中描述之聚合引發劑，其內容以全文引用之方式併入本文。引發劑、特定言之有機鋰引發劑之總量將視單體及目標分子量而定進行調整。該總量通常為每 100 克之可聚合單體 0.05 至 5 mmol，較佳為 0.2 至 3 mmol。

**【0042】** 一般而言，有機鋰引發劑可用於產生 SSBR 或低順式 BR。

#### 催化劑

**【0043】** 在本發明第三態樣之另一實施例中，催化劑用於聚合中。兩種或兩種以上催化劑可組合使用。一般而言，催化劑包含選自鎳、鈷、鈦及在週期表中具有 57 至 71 之原子序數之稀土元素之一或多者。催化劑較佳包含一或多種在週期表中具有 57 至 71 之原子序數之稀土元素。稀土元素更佳選自 La、Pr、Nd、Gd 及 Dy，且最佳為 Nd。

**【0044】** 催化劑通常呈催化劑組合物之形式，該催化劑組合物藉由使至少一種稀土元素化合物及至少一種活化劑化合物混合且視情況反應來製備。較佳地，稀土元素化合物為羧酸酯、醇化物、醯胺或稀土元素之烴基

化合物，特定言之甲酸鈹，更佳選自新戊酸鈹、新癸酸鈹及其組合。活化劑化合物可為路易斯酸，包括鹵化硼化合物、鹵化鋁化合物、烷基鋁鹵化物及鋁氧烷，諸如像甲基鋁氧烷。

**【0045】** 用於本發明第三態樣之有用催化劑(包括稀土元素化合物及活化劑)揭示於 US 2005/090383 (對應於 WO 2003/033545)中，其內容以全文引用之方式併入本文。

**【0046】** 一般而言，稀土元素催化劑可用於產生高順式 BR。

**【0047】** 在一個實施例中，聚合製程可在溶劑中進行作為漿液或溶液聚合。在另一實施例中，聚合製程可在氣相中或在溶劑基本上不存在下作為本體聚合進行。

#### 溶劑

**【0048】** 聚合通常作為溶液聚合進行，其中所形成之聚合物實質上可溶於反應混合物中，或作為懸浮液/漿液聚合進行，其中所形成之聚合物實質上不溶於反應介質中。更佳地，聚合物在溶液聚合中獲得。作為聚合溶劑，習知使用烴溶劑，該溶劑不會使引發劑、催化劑或活性聚合物鏈去活化。該聚合溶劑可為兩種或兩種以上溶劑之組合。例示性烴溶劑包括脂族及芳族溶劑。特定實例包括(包括所有可設想之結構異構體)：丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、丁烯、環己烷、丙烯、戊烯、己烷、辛烷、苯、甲苯、乙苯及二甲苯。

#### 鏈末端改質劑

**【0049】** 一或多種鏈末端改質劑可用於本發明之聚合反應中以藉由與本發明聚合物中之聚合物鏈之末端反應而進一步控制聚合物性質。一般而言，諸如揭示於內容以全文引用之方式併入本文中之 WO 2007/047943、WO 2009/148932、US 6,229,036 及 US 2013/0131263 中之矽烷-硫化物  $\omega$  鏈末端改質劑可出於此目的加以使用。適合用於本發明中之其他鏈末端改質劑為揭示於 WO2014/040640 及 WO2015/010710 中之彼等及描述於 WO2014/040639 中之矽烷硫化物改質劑。

**【0050】** 在聚合期間，鏈末端改質劑可間歇(在定時或不定時間隔下)或連續添加，但較佳在聚合轉化率超過 80% 下，且更佳在轉化率超過 90%

下添加。較佳地，大量聚合物鏈末端在與鏈末端改質劑反應之前未封端；亦即存在活性聚合物鏈末端且其能够與改質劑反應。

#### 偶合劑

**【0051】** 為進一步控制聚合物分子量及聚合物性質，可在本發明之方法中使用偶合劑(「連接劑」)作為視情況選用之組分。偶合劑將藉由相較於具有相同分子量之非偶合之基本上直鏈聚合物巨分子，降低彈性體聚合物之游離鏈末端的數目及/或降低聚合物溶液黏度來降低遲滯損失。「偶合劑」諸如四氯化錫可使聚合物鏈末端官能化且與彈性體組合物之組分反應，例如與填料或與聚合物之不飽和部分反應。例示性偶合劑描述於以下中：U.S. 3,281,383；U.S. 3,244,664 及 U.S. 3,692,874(例如四氯化矽)；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。在一個實施例中，較佳偶合劑為四氯化矽、四氯化錫及四甲氧基矽烷。一般而言，鏈末端改質劑係在添加偶合劑之前、期間或之後添加，且改質反應較佳在添加偶合劑之後進行。所使用偶合劑之總量將影響偶合聚合物之慕尼黏度且通常在 0.001 至 4.5 毫當量/100 克之彈性體聚合物、例如 0.01 至約 1.5 毫當量/100 克之聚合物的範圍內。

#### 無規化劑化合物

**【0052】** 如此項技術中習知已知之無規化劑化合物(亦稱為極性配位體化合物)可視情況添加至單體混合物或聚合反應，以便調整聚合物之共軛二烯部分之微結構(亦即乙烯基鍵之含量)或調整任何芳族乙烯基單體及聚合物鏈中之乙烯基鍵的組成分布。可使用兩種或兩種以上無規化劑化合物之組合。適用於本發明之無規化劑化合物通常由路易斯鹼化合物例示。用於本發明之適合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<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 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、 $\alpha$ -甲氧基四氫呋喃、二甲氧基苯及二甲氧基乙烷、及三級胺，諸如三乙胺、吡啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二(N-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，其內容以全文引用方式併入本文中。無規化劑化合物通常將以 0.012:1 至 10:1、較佳 0.1:1 至 8:1 及更佳 0.25:1 至約 6:1 的無規化化合物與引發劑化合物之莫耳比來添加。

#### 加速劑化合物

**【0053】** 聚合可視情況包括加速劑，以增加引發劑之反應性(且因此增加聚合速率)、隨機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，從而影響活性陰離子彈性體共聚物中之芳族乙烯基單體之分布。加速劑之實例包括烷醇鈉或苯酚鈉及烷醇鉀或苯酚鉀，較佳烷醇鉀或苯酚鉀，諸如異丙醇鉀、第三丁醇鉀、第三戊醇鉀、正庚醇鉀、苄醇鉀、苯酚鉀；羧酸諸如異戊酸、辛酸、月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸及 2-乙基己酸之鉀鹽；有機磺酸諸如十二烷基苯磺酸、十四烷基苯磺酸、十六烷基苯磺酸及十八烷基苯磺酸之鉀鹽；及有機磷酸諸如亞磷酸二乙酯、亞磷酸二異丙酯、亞磷酸二苯酯、亞磷酸二丁酯及亞磷酸二月桂酯之鉀鹽。此類加速劑化合物可以每 1.0 克原子當量之鋰引發劑 0.005 至 0.5 mol 之總量添加。若添加少於 0.005 mol，則通常不會達成足夠作用。另一方面，若加速劑化合物之量超過約 0.5 mol，則鏈末端改質反應之生產率及效率可顯著降低。

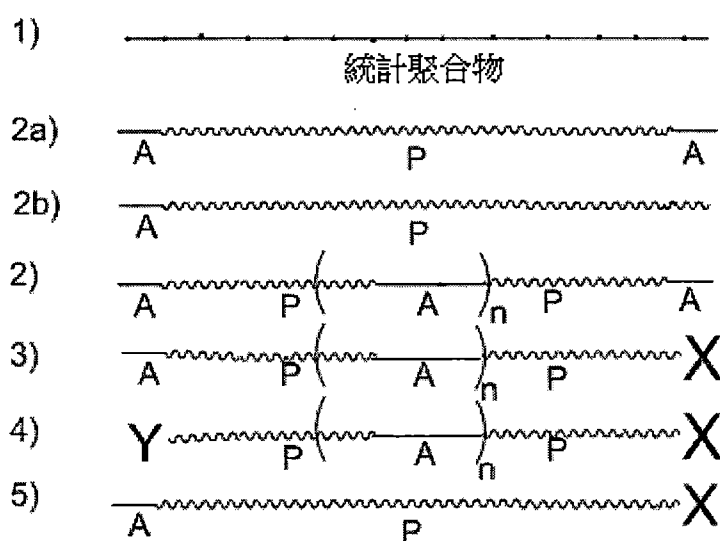
#### 定量給料

**【0054】** 式 1 之二烯化合物可以每當量之引發劑化合物 0.1 當量、較佳 0.4 當量至基於所得彈性體聚合物之總量 50 wt.% 的量使用。當本發明之聚合物用於輪胎應用中時，例如用於輪胎踏面或輪胎側壁之橡膠化合物中時，較佳使用每當量之引發劑化合物 0.1 當量、較佳 0.4 當量至基於彈性體聚合物 20 wt.%、更佳達 10 wt.%、甚至更佳達 5 wt.% 之量的式 1 二烯化合物。彈性體聚合物之剩餘量源自共軛二烯單體及視情況選用之芳族乙烯基

單體以及其他視情況選用之組分，諸如鏈末端改質劑、偶合劑及無規化劑。

【0055】 在催化聚合製程中，可使用任何量之式 1 二烯化合物，該量基於所得彈性體聚合物之總量在 0.00005 wt.%、較佳 0.0001 wt.% 至 50 wt.% 之量的範圍內。當本發明之聚合物用於輪胎應用中時，例如用於輪胎踏面或輪胎側壁之橡膠化合物中時，較佳使用基於彈性體聚合物 0.0001 至 20wt.%、更佳達 10 wt.%、甚至更佳達 5 wt.% 之量的式 1 二烯化合物。

【0056】 相對於共軛二烯單體及視情況選用之芳族乙烯基單體、引發劑化合物及其他組分，在聚合製程中式 1 二烯化合物之添加(「定量給料」)模式將影響所得聚合物之結構。式 1 二烯化合物可在任何時間添加至聚合混合物，例如在聚合製程開始之前、在聚合製程期間或在聚合製程完成之後，但在鏈末端封端之前。因此，可製備統計共聚物及具有所要比列及序列的二烯化合物聚合物之嵌段及其他單體之嵌段的嵌段共聚物。舉例而言，以下聚合物結構可設想用於調整聚合物性質(不意欲對通常可用之定量給料選項的任何限制)：



A: 式 1 二烯化合物或錐形結構元素或單一單體單元之聚合物之嵌段

P: 共軛二烯單體、視情況與其他單體(除了式 1 二烯化合物外)之聚合物

X: 藉由使活性聚合物鏈與極性分子反應獲得之極性基團

Y: 併入聚合物鏈中之單或二引發劑

【0057】 以上聚合物結構可按以下方式獲得：

(1) 將式 1 二烯化合物添加至包含共軛二烯單體、視情況選用之芳族乙炔基單體及引發劑化合物之混合物，隨著聚合進行，產生統計共聚物之提供。

(1.1) 在一較佳實施例中，添加式 1 二烯化合物為連續添加(在聚合製程期間)或遞增添加(在聚合製程期間若干定量給料步驟)。

(1.2) 在另一實施例中，包括式 1 之彼等單體的所有單體在聚合製程開始之前添加。

(2a) 在添加主要量之引發劑之前定量給料式 1 二烯化合物 a) 連同主要量之共聚單體(錐形結構)或 b) 無其他組分，該等共聚單體可在二烯化合物轉化之後添加以產生嵌段結構。在單體定量或接近定量轉化之後，可進行二烯化合物之第二添加以在聚合物末端產生嵌段結構。若 A 為單一單體單元，則所得結構為  $\alpha$ - $\omega$  改質之聚合物。

(2b) 在添加主要量之引發劑之前定量給料式 1 二烯化合物 a) 連同主要量之共聚單體(錐形結構)或 b) 無其他組分，該等共聚單體可在二烯化合物轉化之後添加以產生嵌段結構。在單體之定量或接近定量轉化之後，添加鏈末端封端劑，諸如像醇或水。若 A 為單一單體單元，則所得結構為  $\alpha$ -改質之聚合物。

(2)·(3) 在添加主要量之引發劑之前定量給料式 1 二烯化合物 a) 連同主要量之共聚單體(錐形結構)或 b) 無其他組分，該等共聚單體可在二烯化合物之定量或接近定量轉化之後添加以產生嵌段結構。此外，呈可變比例之式 1 二烯化合物之若干(n)個定量給料步驟可在總單體之限定轉化程度處進行以在聚合物鏈內產生 n 個錐形或嵌段結構元素。在單體之定量或接近定量轉化之後，二烯化合物(2)或鏈末端改質劑(如上文所定義)或偶合劑(如上文所定義)之最終添加(3)可用於在聚合物末端產生嵌段結構或另一種官能化或偶合。

(4) 呈可變比例之式 1 二烯化合物之若干(n)個定量給料步驟可在總單體之限定轉化程度處進行以在聚合物鏈內產生 n 個(錐形或嵌段)結構元素。在單體之定量或接近定量轉化之後，二烯化合物(2)或鏈末端改質劑(如上文所定義)或偶合劑(如上文所定義)之最終添加(3)可用於在聚合物末端產

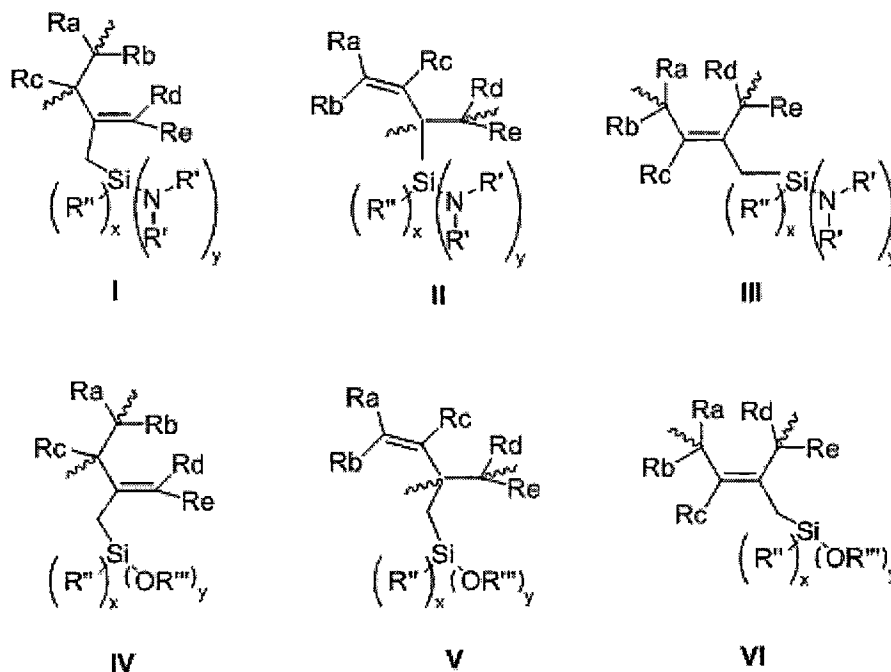
生嵌段結構或另一種官能化或偶合。

(5) 在添加主要量之引發劑之前定量給料式 1 二烯化合物 a) 連同主要量之共聚單體(錐形結構)或 b) 無其他組分, 該等共聚單體可在二烯化合物之定量或接近定量轉化之後添加以產生嵌段結構。在單體之定量或接近定量轉化之後, 可添加鏈末端改質劑(如上文所定義)或偶合劑(如上文所定義)以官能化或偶合聚合物鏈。

### 聚合物

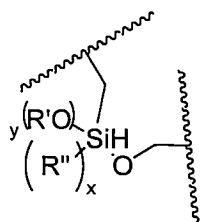
【0058】 根據本發明第四態樣之彈性體聚合物可藉由本發明之方法獲得, 即藉由使至少一種共軛二烯單體、式 1 二烯化合物及視情況選用之一或多種芳族乙烯基單體在引發劑化合物或催化劑存在下聚合。本發明之聚合物可為統計、嵌段或錐形共聚物, 或  $\alpha$ -或  $\alpha,\omega$ -改質之聚合物, 其中式 1 二烯化合物藉由其乙烯基功能之一併入聚合物鏈中。該聚合物可為直鏈或分支鏈。

【0059】 特定言之, 式 1 二烯化合物可併入根據以下結構 I、II、III、IV、V 及 VI 中之一或多種之聚合物鏈中:



其中  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $x$  及  $y$  為如針對式 1 二烯化合物或其實施例中之任一者所定義,  $R'''$  為 H 或 [Si], 且  $\sim$  為聚合物主鏈, 其中 [Si] 表示式 IV、V 及 VI 之一之化學結構, 以使得該 Si 原子由兩個結構共有。

結構 IV、V、VI 及以下結構 VII (其中 R'、R''、x、y 及 ~~~) 為如上文所定義，為在水性(部分)質子分解之後、例如在聚合物與蒸氣接觸之後獲得之產物的實例：



VII

【0060】 在優選實施例中，本發明之聚合物為 SSBR (溶聚苯乙烯-丁二烯橡膠)，具有 15%-85%、更佳 30%-75%、甚至更佳 40%-70% 之較佳乙烯基含量(視特定應用而定)及 40-70 wt.% 或 15-40 wt.% 或 2-15 wt.% 之苯乙烯含量(視特定應用而定)；PBR (聚丁二烯橡膠)，具有 <15%；或 15%-40% 或 40%-85% 之乙烯基含量；PIR (聚異戊二烯橡膠)；SSIR (溶聚苯乙烯異戊二烯橡膠)；或 SSIBR (溶聚苯乙烯異戊二烯丁二烯橡膠)；更佳 SSBR 或 PBR；甚至更佳 SSBR，各自藉由併入式 1 二烯化合物而改質。在 SSBR 之情況下，彈性體聚合物特徵為較佳 -90°C 至 0°C、更佳 -80°C 至 -5°C、甚至更佳 -70°C 至 -10°C 之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>，藉由 DSC 測定)。卡車輪胎應用之最佳 T<sub>g</sub> 為 -70°C 至 -40°C，且客車輪胎應用之最佳 T<sub>g</sub> 為 -40°C 至 -10°C。

【0061】 在其他較佳實施例中，本發明之聚合物為 BR (丁二烯橡膠)，具有 <10%、更佳 <5% 之較佳乙烯基含量及 >80%、較佳 >90% 之順式含量。在 BR 之情況下，彈性體聚合物特徵為可變玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>，藉由 DSC 測定)，其視聚合物中由式 1 所示之化合物的濃度而定。高順式 BR 之一個較佳 T<sub>g</sub> 範圍為 < -100°C。

#### 非固化聚合物組合物

【0062】 本發明第五態樣之非固化聚合物組合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製程中或由於該聚合製程而形成之組分及(ii) 在自該聚合製程移除溶劑之後剩餘之組分。特定言之，此類組分(i)及(ii)可為一或多種選自油(增量劑油)、填料、穩定劑及其他聚合物(該等其他聚合物不為本發明之聚合物)之

組分。在一個實施例中，該聚合物組合物另外包含一或多種硫化劑。

**【0063】** 在一個實施例中，該非固化(非交聯或未硫化)聚合物組合物藉由在聚合製程中獲得之反應混合物之習知處理來獲得。處理意謂使用汽提或真空蒸發技術移除溶劑。

**【0064】** 在另一個實施例中，本發明之非固化聚合物組合物係由於涉及處理反應混合物(包括本發明之聚合物)與至少一種填料之另一機械混合製程而獲得，較佳呈膠塊形式(亦即在內部混合器及/或借助於雙輥磨中之習知混合製程之產物)。其他細節描述於 F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie: Werkstoffe – Verarbeitung - Produkte*, 第 3 版, (Hanser Verlag, 2013)及其中引用之參考文獻中。

**【0065】** 以下組分通常添加於用於輪胎中之非固化組合物中:增量劑油、穩定劑、填料、其他聚合物。

(增量劑)油

**【0066】** 在一個實施例中，本發明之聚合物組合物包含本發明之彈性體聚合物與一或多種油、尤其礦物油之組合。對於油之代表性實例及分類，參見 WO 2009/148932 及 US 2005/0159513，其內容以全文引用之方式併入本文。此類油包括例如，習知已知之增量劑油，諸如芳族、環烷系及石蠟系增量劑油，例如 MES(適度提取溶劑合物)、TDAE(經處理餾出物芳族提取物)、橡膠至液體(RTL)油、生物質至液體(BTL)油、硫化油膏、增量劑樹脂或液體聚合物(諸如液體 BR)，其具有 500 至 20000 g/mol 之中值分子量(根據 BS ISO 11344:2004 經由 GPC 測定)。當使用礦物油作為增量劑油時，較佳一或多種選自 DAE (餾出物芳族提取物)、RAE (殘餘芳族提取物)、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經表徵於「Kautschuk. Gummi Kunststoffe」，第 52 卷, 第 799-805 頁中。在一些實施例中，MES、RAE 及 TDAE 為橡膠之較佳增量劑油。

**【0067】** 一或多種油可在聚合製程終止之前或之後添加至聚合物。當增量劑油添加至聚合物溶液時，添加之時間選擇應當較佳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，油增量之聚合物組合物可藉由借助於直接乾燥方法或汽提使任何聚合溶劑與聚合物分離，使用真空乾燥器、熱風乾燥器、輥等乾燥橡膠來獲得。

**【0068】** 該聚合物組合物可包含 0 至 70 phr、較佳 0.1 至 60 phr、更佳 0.1 至 50 phr 之總量的一或多種油。當液體聚合物用作本發明之聚合物組合物中之增量劑油時，當計算聚合物基質之組成時其不被考慮在內。

**【0069】** 在另一實施例中，將油連同至少一種填料、較佳與至少一種填料及至少一種其他聚合物一起添加至機械混合器中之「無溶劑」聚合物中。

#### 填料

**【0070】** 視情況包含一或多種如上文所定義之增量劑油之本發明聚合物組合物可進一步包含一或多種填料。填料可在聚合製程終止之前或之後添加至聚合物。適合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、羧基及巰基)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(諸如玻璃粒子基填料、澱粉基填料)及其組合。適合填料之其他實例描述於 WO 2009/148932 中，其內容以全文引用之方式併入本文。

**【0071】** 可使用熟習此項技術者習知已知之任何類型之碳黑。在一個實施例中，碳黑具有根據 ASTM D 1510 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 之碘值，及根據 ASTM D 2414 80 至 200 ml/100 g、較佳 100 至 200 ml/100g、更佳 115 至 200 ml/100g 之 DBP 值(該 DBP 值借助於鄰苯二甲酸二丁酯測定碳黑或任何明亮填料之特定吸收體積)。

**【0072】** 可使用熟習此項技術者習知已知且適合作為輪胎橡膠摻合物之填料的任何類型之二氧化矽。尤其較佳使用高分散沈澱二氧化矽，其具有 35 至 350 m<sup>2</sup>/g、較佳 35 至 260 m<sup>2</sup>/g、更佳 100 至 260 m<sup>2</sup>/g 且甚至更佳 130 至 235 m<sup>2</sup>/g 之氮表面積(BET 表面積;根據 DIN ISO 9277 及 DIN 66132) 且具有 30 至 400 m<sup>2</sup>/g、較佳 30 至 250 m<sup>2</sup>/g、更佳 100 至 250 m<sup>2</sup>/g 且甚至更

佳 125 至 230 m<sup>2</sup>/g 之 CTAB 表面積(根據 ASTM D 3765)。此類二氧化矽產生例如用於輪胎踏面之橡膠摻合物，至硫化物之特別有益之物理性質。此外，其可帶來該摻合物加工中之優點，亦即藉由減少用於摻合所需之時間、同時維持產物性質，從而提高生產率。有用之二氧化矽包括具有類型 Ultrasil® VN3 (Evonik Industries 之商標)之彼等及高分散類型，所謂 HD 二氧化矽(例如 Rhodia 之 Zeosil® 1165 MP)。

#### 穩定劑

**【0073】** 一或多種穩定劑(「抗氧化劑」)可視情況在聚合製程終止之前或之後添加至聚合物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]、十八烷基-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-第三丁基酚)、肆[亞甲基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、2-[1-(2-羥基-3,5-二-第三戊基苯基)乙基]-4,6-二-第三戊基苯基丙烯酸酯及 2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯；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(3-十二烷基硫代丙酸酯)。適合穩定劑之其他實例可在 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找到。

#### 其他聚合物

**【0074】** 除本發明之聚合物、增量劑油、填料等外，本發明之聚合物組合物可另外包含其他聚合物，尤其其他彈性體聚合物。其他聚合物可在處理聚合物摻合物之前作為溶液添加至本發明聚合物之溶液，或可在機械混合製程期間添加(例如)在布拉本德(Brabender)混合器中。

#### 硫化劑及硫化加速劑

**【0075】** 本發明之聚合物組合物可視情況進一步包含一或多種硫化劑。在橡膠產品之製造中習知使用之任何硫化劑可用於本發明中。

**【0076】** 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、黃原酸酯、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 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)之磺醯胺加速劑。諸如可以商標名 Vulkuren® (1,6-雙(N,N-二苄基硫代胺甲醯基二硫代)-己烷; Lanxess)、Duralink®或 Perkalink® (1,3-雙(樟康醯亞胺甲基)苯; Lanxess) 獲得或揭示於 WO 2010/049261 中之其他交聯系統可添加至聚合物組合物。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 Technology 2000*)。

**【0077】** 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。

**【0078】** 此外，本發明之聚合物組合物可包含呈習知使用之比例的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 1,2-二氫噻啉(TMQ)，
- b) 活化劑，諸如氧化鋅及脂肪酸(例如硬脂酸)，
- c) 蠟，
- d) 樹脂，尤其粘合劑樹脂，
- e) 撕捏添加劑，諸如 2,2'-二苯甲醯胺基二苯基二硫(DBD)及
- f) 加工添加劑，諸如鋅皂及脂肪酸酯及其衍生物。

【0079】 氧化鋅(鋅白)較佳用作硫加速劑系統之組分。

【0080】 硫化劑通常以每 100 重量份總聚合物，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合物中。硫化加速劑之實例及其關於總聚合物添加之量在 WO 2009/148932 中給出，其內容以全文引用之方式併入本文。

#### 硫化聚合物組合物

【0081】 本發明之第六態樣之硫化聚合物組合物藉由使本發明之包含一或多種硫化劑之聚合物組合物在此項技術中習知已知之條件下及用此項技術中習知已知之機器硫化來獲得。

#### 包含硫化聚合物組合物之製品

【0082】 因為本發明之硫化聚合物組合物展現低滾動阻力、低動態熱積聚及提高之濕抓地性，所以其充分適用於製造例如輪胎或輪胎之部分，包括例如：輪胎踏面、側壁及輪胎構架以及其他工業產品，諸如帶狀物、軟管、振動阻尼器及鞋類組件。因此，本發明之第八態樣之製品包含至少一種由本發明之硫化聚合物組合物形成之組分的製品。製品可為例如輪胎、輪胎踏面、輪胎側壁、輪胎構架、帶狀物、墊圈、密封墊、軟管、振動阻尼器、高爾夫球或鞋類組件，諸如鞋底。

#### 定義

【0083】 如本文定義之烷基無論按原樣或與其他基團聯合(諸如烷基芳基或烷氧基)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、正己基等；支鏈烷基，諸如異丙基、第三丁基等；及環狀烷基，諸如環己基。

【0084】 如本文定義之芳基包括苯基、聯苯及其他類苯化合物。芳基較佳僅含有一個芳族環且最佳含有 C<sub>6</sub> 芳族環。

【0085】 如本文定義之烷基芳基係指一或多個芳基結合於一或多個烷基之組合，例如呈烷基-芳基、芳基-烷基、烷基-芳基-烷基及芳基-烷基-芳基形式。烷基芳基較佳僅含有一個芳族環且最佳含有 C<sub>6</sub> 芳族環。

【0086】 本發明將藉由實例更詳細地解釋，該等實例不意欲限制本發明。

## 實例

## 式 1 之胺基矽烷官能化二烯化合物之製備

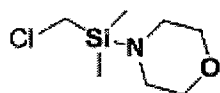
【0087】 胺基矽烷 S1-S7 係根據 WO 2014/040640 使用(氯甲基)二甲基氯矽烷或(氯甲基)甲基二氯矽烷及所需胺來製備。

## 用於製備胺基矽烷 S1-S7 之通用程序

【0088】 向圓底燒瓶中饋入環己烷，且添加 1.02 當量相應胺及 1.1 當量三乙胺。在劇烈攪拌下向此溶液中逐滴添加 1 當量(氯甲基)二甲基氯矽烷或(氯甲基)甲基二氯矽烷。將混合物攪拌隔夜，過濾以移除所沈澱之銨鹽且用環己烷洗滌兩次。在減壓下移除所有揮發物來以定量產率產生相應胺基矽烷產物。

【0089】 S1、S2 及 S4 之分析細節在 WO 2014/040640 中找到。S3、S5、S6 及 S7 為具有以下分析特性之新穎化合物：

## 4-[(氯甲基)二甲基矽烷基]嗎啉 S3

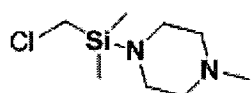


化學式：C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>ClNOSi  
分子量：193.75

【0090】 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = - 0.03 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.41 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.57 [t, J = 4.8 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.36 [t, J = 4.8 Hz, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ppm。

【0091】 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.5 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 30.2 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.6 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 68.5 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ppm。

## 1-[(氯甲基)二甲基矽烷基]-4-甲基哌嗪 S5



化學式：C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>2</sub>Si  
分子量：206.79

【0092】 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.05 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.05, (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.13 [t, J = 4.9 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 2.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.77 [t, J = 4.8 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ppm。

【0093】 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.2 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 27.2 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.6 [N(CH<sub>3</sub>)], 46.9 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 57.1 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ppm。

## 1-[(氯甲基)二甲基矽烷基]-4-乙基哌嗪 S6

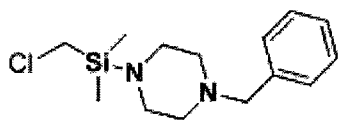


化學式：C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>Si  
分子量：220,82

【0094】 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.06 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.99 (t, *J* = 7.1 Hz, 3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.05, (br, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.22 [t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.79 [t, *J* = 4.8 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ppm。

【0095】 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.2 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 12.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.7 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 53.1 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)], 55.1 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ppm。

### 1-[(氯甲基)二甲基矽烷基]-4-苄基哌嗪 S7



化學式：C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>Si  
分子量：282,89

【0096】 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.03 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.12, (br, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.75 [t, *J* = 4.7 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.30 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ar), 7.09 – 7.35 (m, 5H, Ar) ppm。

【0097】 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.3 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 30.4 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.7 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 55.4 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 64.0 [CH<sub>2</sub>Ar], 127.4 (Ar), 128.5 (Ar), 129.3 (Ar), 129.2 (Ar) ppm。

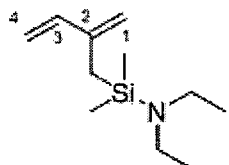
【0098】 在比較實例 3 中使用之二烯 MTMS 係根據 WO 2011/116223 自氯丁二烯及(氯甲基)三甲基矽烷開始而製備。

【0099】 以下胺基矽烷官能化二烯係根據來自 Sakurai 等人 Tetrahedron 1983, 39, 883-894 之經修改程序而製備：

### *N,N*-二乙基-1,1-二甲基-1-(2-亞甲基丁-3-烯-1-基)矽烷胺(M1)

【0100】 步驟 1：在惰性條件下，將新鮮研磨之 Mg 切屑(104 mmol) 及催化量之二溴乙烷及 ZnCl<sub>2</sub> 與 44 mL THF 一起饋入圓底燒瓶中且使其回流 15 分鐘。隨後將溫度設定至 55°C 且將 1-(氯甲基)-*N,N*-二乙基-1,1-二甲基矽烷胺 S1 (69 mmol) 逐滴添加至反應混合物。接著在 55°C 下攪拌反應混合物 3 小時。在該時間之後，將反應混合物在惰性氣體條件下過濾且用作步驟 2 中之溶液。

**【0101】 步驟 2：** 在惰性氣體條件下，將新鮮蒸餾之氯丁二烯(46 mmol)溶解於 50 mL THF 中且在室溫下添加 1,3-雙(二苯基膦)丙烷氯化鎳(II) (5 mol%)。隨後逐滴添加在步驟 1 中製備之溶液且在室溫下攪拌反應隔夜。移除溶劑，隨後將殘餘物溶解於環己烷中且濾出鹽。在真空中再次移除剩餘溶液之溶劑。將粗產物 **M1** 藉由蒸餾(70°C, 1.5 毫巴)分離為澄清液體，中等產率(5.4 g, 60%)。



化學式：C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>NSi  
分子量：197,40

沸點：70°C (1.5 毫巴)

**【0102】** GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 197 (M<sup>+</sup>, 5), 182 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 20), 155 (7), 130 (M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NSi, 100), 97 (5), 73 (20), 59 (80)。

**【0103】** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.11 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.93 (t, J = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.72 (q, J = 7.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.92 (m, 3H, 1-H, 4-H<sub>a</sub>), 5.16 (m, 1H, 4-H<sub>b</sub>), 6.36 – 6.42 (m, 1H, 3-H) ppm。

**【0104】** <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -1.4 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 16.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 113.5 (1-C), 114.7 (4-C), 140.6 (3-C), 144.7 (2-C) ppm。

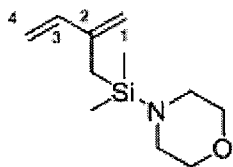
#### ***N,N*-二丁基-1,1-二甲基-1-(2-亞甲基丁-3-烯-1-基)矽烷胺(M2)**

**【0105】 步驟 1：** 在惰性條件下，將新鮮研磨之 Mg 切屑(104 mmol)及催化量之二溴乙烷及 ZnCl<sub>2</sub> 與 44 mL THF 一起饋入圓底燒瓶中且使其回流 15 分鐘。隨後將溫度設定至 55°C 且將 1-(氯甲基)-*N,N*-二丁基-1,1-二甲基矽烷胺 **S2** (69 mmol) 逐滴添加至反應混合物。接著在 55°C 下攪拌反應混合物 4 小時。在該時間之後，將反應混合物在惰性氣體條件下過濾且用作步驟 2 中之溶液。

**【0106】 步驟 2：** 在惰性氣體條件下，將新鮮蒸餾之氯丁二烯(46 mmol)溶解於 50 mL THF 中且在室溫下添加 1,3-雙(二苯基膦)丙烷氯化鎳(II)



(5 mol%)。隨後逐滴添加在步驟 1 中製備之溶液且在室溫下攪拌反應隔夜。移除溶劑，隨後將殘餘物溶解於環己烷中且濾出鹽。在真空中再次移除剩餘溶液之溶劑。將粗產物 **M3** 藉由蒸餾(70°C, 0.06 毫巴)分離為澄清液體，中等產率(5.8 g, 53%)。



化學式：C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NOSi  
分子量：211,38

沸點：70°C (0.06 毫巴)

【0112】 GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 211 (M<sup>+</sup>, 55), 144 (M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 100), 100 (15), 75 (15), 59 (50)。

【0113】 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.01 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.62 [t, J = 2.62 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 3.43 [t, J = 2.62 Hz, 4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.83 – 4.99 (m, 3H, 1-H, 4-H<sub>a</sub>), 5.08 – 5.13 (m, 1H, (m, 3H, 1-H), 6.37 (dd, J = 17.2, 6.4 Hz, 1H, 3-H) ppm。

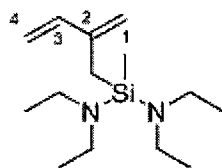
【0114】 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -2.5 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 20.9 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.8 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 68.8 [O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 113.7 (1-C), 114.9 (4-C), 140.3 (3-C), 144.3 (2-C) ppm。

#### *N,N,N',N'*-四乙基-1-甲基-1-(2-烯丁-3-烯-1-基)矽烷二胺(**M4**)

【0115】 步驟 1：在惰性條件下，將新鮮研磨之 Mg 切屑(104 mmol)及催化量之二溴乙烷及 ZnCl<sub>2</sub> 與 44 mL THF 一起饋入圓底燒瓶中且使其回流 15 分鐘。隨後將溫度設定至 55°C 且將 1-(氯甲基)-*N,N,N',N'*-四乙基-1-甲基矽烷二胺 **S4** (69 mmol) 逐滴添加至反應混合物。接著在 55°C 下攪拌反應混合物 4 小時且隨後在室溫下隔夜。在該時間之後，將反應混合物在惰性氣體條件下過濾且用作步驟 2 中之溶液。

【0116】 步驟 2：在惰性氣體條件下，將新鮮蒸餾之氯丁二烯(46 mmol)溶解於 50 mL THF 中且在室溫下添加 1,3-雙(二苯基膦)丙烷氯化鎳(II) (5 mol%)。隨後逐滴添加在步驟 1 中製備之溶液且在室溫下攪拌反應物隔夜。移除溶劑，隨後將殘餘物溶解於環己烷中且濾出鹽。在真空中再次移

除剩餘溶液之溶劑。將粗產物 **M4** 藉由蒸餾(75°C, 0.06 毫巴)分離為澄清液體, 中等產率(5.5 g, 47%)。



化學式:  $C_{14}H_{30}N_2Si$   
分子量: 254.49

沸點: 75°C (0.06 毫巴)

【0117】 GC-MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 255 ( $M^+ + H$ , 1), 239 ( $M^+ - CH_3$ , 3), 187 (85), 116.1 (100), 72.1 ( $NEt_2^+$ , 5)。

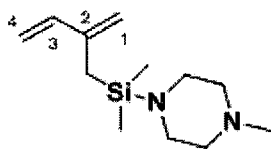
【0118】  $^1H$  NMR (400 MHz, 20°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.14 [s, 3H, Si(CH<sub>3</sub>)], 0.97 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (q,  $J$  = 6.1 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.95 – 5.03 (m, 3H, 1-H, 4-H<sub>a</sub>), 5.19 – 5.27 (m, 1H, 4-H<sub>b</sub>), 6.43 (dd,  $J$  = 17.6, 7.7 Hz, 1H, 3-H) ppm。

【0119】  $^{13}C$  NMR (100 MHz, 20°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -2.7 [Si(CH<sub>3</sub>)], 15.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 39.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 113.4 (1-C), 115.3 (4-C), 141.0 (3-C), 144.5 (2-C) ppm。

#### 4-[二甲基(2-亞甲基丁-3-烯-1-基)矽烷基]-4-甲基哌嗪(M5)

【0120】 步驟 1: 在惰性條件下, 將新鮮研磨之 Mg 切屑(104 mmol)及催化量之二溴乙烷及 ZnCl<sub>2</sub> 與 44 mL THF 一起饋入圓底燒瓶中且使其回流 15 分鐘。隨後將溫度設定至 55°C 且將 1-((氯甲基)-二甲基矽烷基)-4-甲基哌嗪 **S5** (69 mmol) 逐滴添加至反應混合物。接著在 55°C 下攪拌反應混合物 15 小時。在該時間之後, 將反應混合物在惰性氣體條件下過濾且用作步驟 2 中之溶液。

【0121】 步驟 2: 在惰性氣體條件下, 將新鮮蒸餾之氯丁二烯(46 mmol)溶解於 50 mL THF 中且在室溫下添加 1,3-雙(二苯基膦)丙烷氯化鎳(II) (5 mol%)。隨後逐滴添加在步驟 1 中製備之溶液且在室溫下攪拌反應物隔夜。移除溶劑, 隨後將殘餘物溶解於環己烷中且瀘出鹽。在真空中再次移除剩餘溶液之溶劑。將粗產物 **M5** 藉由蒸餾(52°C, 0.001 毫巴)分離為澄清液體, 中等產率(42%)。



化學式：C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Si  
分子量：224,42

沸點：52°C (0.001 毫巴)

【0122】 GC-MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 224.2 ( $M^+$ , 10), 157.1 ( $M^+$  - C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Si, 100), 114.1 (15), 70.0 (30)。

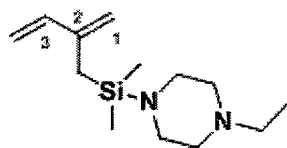
【0123】 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.06 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.71 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.13, (br, 7H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NCH<sub>3</sub>), 2.84 [t,  $J$  = 4.8 Hz, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 4.86 – 5.00 (m, 3H, 1-H, 4-H<sub>a</sub>), 5.12 – 5.16 (m, 1H, 4-H<sub>b</sub>), 6.38 (dd,  $J$  = 17.2, 10.7 Hz, 1H, 3-H) ppm。

【0124】 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, 20°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -2.1 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 21.4 (CH<sub>2</sub>Cl), 45.7 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 47.0 [N(CH<sub>3</sub>)], 57.2 [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] 113.7 (1-C), 114.9 (4-C), 140.5 (3-C), 144.4 (2-C) ppm。

#### 4-[二甲基(2-亞甲基丁-3-烯-1-基)矽烷基]-4-乙基哌嗪(M6)

【0125】 步驟 1：在惰性條件下，將新鮮研磨之 Mg 切屑(104 mmol)及催化量之二溴乙烷及 ZnCl<sub>2</sub> 與 44 mL THF 一起饋入圓底燒瓶中且使其回流 15 分鐘。隨後將溫度設定至 55°C 且將 1-[(氯甲基)二甲基矽烷基]-4-乙基哌嗪 S6 (69 mmol) 逐滴添加至反應混合物。接著在 55°C 下攪拌反應混合物 15 小時。在該時間之後，將反應混合物在惰性氣體條件下過濾且用作步驟 2 中之溶液。

【0126】 步驟 2：在惰性氣體條件下，將新鮮蒸餾之氯丁二烯(46 mmol)溶解於 50 mL THF 中且在室溫下添加 1,3-雙(二苯基膦)丙烷氯化鎳(II) (5 mol%)。隨後逐滴添加在步驟 1 中製備之溶液且在室溫下攪拌反應物隔夜。移除溶劑，隨後將殘餘物溶解於環己烷中且濾出鹽。在真空中再次移除剩餘溶液之溶劑。將粗產物 M6 藉由蒸餾(69°C, 0.01 毫巴)分離為澄清液體，中等產率(43%)。



化學式：C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Si  
分子量：238,45

沸點：69°C (0.01 毫巴)

【0127】 GC-MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 238.2 ( $M^+$ , 10), 171.1 ( $M^+$  -  $C_8H_{19}N_2Si$ , 100), 142.1 (10) 114.1 (12), 84.1 (25). 59.1 (10)。

【0128】  $^1H$  NMR (400 MHz, 20°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.08 [s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ], 1.01 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 2H,  $CH_2CH_3$ ), 1.73 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.18 (br, 4H,  $N(CH_2)_2$ ), 2.25 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H,  $CH_2CH_3$ ), 2.86 [t,  $J$  = 4.8 Hz, 4H,  $N(CH_2)_2$ ], 4.88 – 5.01 (m, 3H, 1-H, 4- $H_a$ ), 5.13 – 5.17 (m, 1H, 4- $H_b$ ), 6.39 (dd,  $J$  = 17.3, 10.8 Hz, 1H, 3-H) ppm。

【0129】  $^{13}C$  NMR (100 MHz, 20°C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -2.2 [ $Si(CH_3)_2$ ], 12.3 ( $CH_2CH_3$ ), 21.4 ( $CH_2Cl$ ), 45.8 [ $N(CH_2)_2$ ], 53.3 [ $NCH_2CH_3$ ], 55.2 [ $N(CH_2)_2$ ] 113.7 (1-C), 114.9 (4-C), 140.5 (3-C), 144.4 (2-C) ppm。

聚合

通用聚合程序：實例 A-D

【0130】 將環己烷(表 1 中給出之量)、丁二烯(表 1 中給出之量的 97.8 %)及苯乙烯(表 1 中給出之量)、TMEDA (表 1 中給出之量)及官能化二烯 **M** (量及改質劑類型在表 1 中給出)饋入無空氣之 5 L 反應器中且加熱攪拌混合物達 40°C。隨後逐滴饋入正丁基鋰以使雜質反應直到反應混合物之顏色變為淡黃色(滴定)。在其之後，立即饋入對應於聚合物之目標分子量之配方量的於環己烷中之引發劑以起始聚合。饋入引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。併行地，以饋入引發劑開始藉由加熱或冷卻反應器之壁來使溫度增加至 60°C 之最終聚合溫度持續 80 分鐘。隨後饋入丁二烯(表 1 中給出之量之 0.5%)。在 5 分鐘之後，添加偶合劑 **Si** (表中給出之量)且攪拌反應物 20 分鐘。隨後添加丁二烯(表 1 中給出之量之 1.7%)之另一饋入且在攪拌 5 分鐘之後添加鏈末端改質劑 **2f** (表 1 中給出之量)。在 20 分鐘之後在饋入甲醇情況下終止反應。用 Irganox 1520D 穩定聚合物溶液，藉由汽提回收聚合物且乾燥直到獲得殘餘揮發物 < 0.6% 之含量。該樣品之完整資料集在表 1 中給出。

比較實例 1

【0131】 將環己烷(2331.0 g)、丁二烯(321.0 g)、苯乙烯(87.1 g)及

TMEDA (0.48 g)饋入無空氣之 5 L 反應器且加熱攪拌混合物達 40°C。隨後逐滴饋入正丁基鋰以使雜質反應直到反應混合物之顏色變為淡黃色(滴定)。在其之後，立即饋入對應於聚合物之目標分子量之配方量的於環己烷中之正丁基鋰(2.66 mmol)以起始聚合。饋入引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。併行地，以饋入引發劑開始藉由加熱或冷卻反應器之壁來使溫度增加至 60°C 之最終聚合溫度持續 80 分鐘。饋入丁二烯(2.8 g)。在 5 分鐘之後，添加偶合劑 **Si** (0.98 g,  $c = 0,1467 \text{ mol/kg}$ )且攪拌反應物 20 分鐘。隨後添加丁二烯(6.8 g)之另一饋入且在攪拌 5 分鐘之後添加鏈末端改質劑 **2f** (1.08 g,  $c = 1.5804 \text{ mol/kg}$ )。在 20 分鐘之後在饋入甲醇(0.6 g)情況下終止反應。用 Irganox 1520D (1.06 g)穩定聚合物溶液，藉由汽提回收聚合物且乾燥直到獲得殘餘揮發物 < 0.6%之含量。該樣品之完整資料集在表 1 中給出。

### 比較實例 2

【0132】 將環己烷(2331.0 g)、丁二烯(316.7 g)、苯乙烯(86.0 g)、异戊二烯(1.13 mmol)及 TMEDA (0.47 g)饋入無空氣之 5 L 反應器且加熱攪拌混合物達 40°C。隨後逐滴饋入正丁基鋰以使雜質反應直到反應混合物之顏色變為淡黃色(滴定)。在其之後，立即饋入對應於聚合物之目標分子量之配方量的於環己烷中之正丁基鋰(2.75 mmol)以起始聚合。饋入引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。併行地，以饋入引發劑開始藉由加熱或冷卻反應器之壁來使溫度增加至 60°C 之最終聚合溫度持續 80 分鐘。饋入丁二烯(2.0 g)。在 5 分鐘之後，添加偶合劑 **Si** (0.96 g,  $c = 0,1467 \text{ mol/kg}$ )且攪拌反應物 20 分鐘。隨後添加丁二烯(6.8 g)之另一饋入且在攪拌 5 分鐘之後添加鏈末端改質劑 **2f** (1.15 g,  $c = 1.5804 \text{ mol/kg}$ )。在 20 分鐘之後在饋入甲醇(1.0 g)情況下終止反應。用 Irganox 1520D (1.06 g)穩定聚合物溶液，藉由汽提回收聚合物且乾燥直到獲得殘餘揮發物 < 0.6%之含量。該樣品之完整資料集在表 1 中給出。

### 比較實例 3

【0133】 將環己烷(2348.6 g)、丁二烯(317.5 g)、苯乙烯(86.2 g)、TMEDA (0.47 g)及官能化二烯 **MTMS** (2.33 g)饋入無空氣之 5 L 反應器且加熱攪拌混合物達 40°C。隨後逐滴饋入正丁基鋰以使雜質反應直到反應混合

物之顏色變為淡黃色(滴定)。在其之後，立即饋入對應於聚合物之目標分子量之配方量的於環己烷中之正丁基鋰(2.68 mmol)以起始聚合。饋入引發劑之起始時間用作聚合之起始時間。併行地，以饋入引發劑開始藉由加熱或冷卻反應器之壁來使溫度增加至 60°C 之最終聚合溫度持續 80 分鐘。饋入丁二烯(1.9 g)。在 5 分鐘之後，添加偶合劑 **Si** (0.91 g,  $c = 0,1467 \text{ mol/kg}$ )且攪拌反應物 20 分鐘。隨後添加丁二烯(5.5 g)之另一饋入且在攪拌 5 分鐘之後添加鏈末端改質劑 **2f** (0.99 g,  $c = 1.5804 \text{ mol/kg}$ )。在 20 分鐘之後在饋入甲醇(1 g)情況下終止反應。用 Irganox 1520D (1.07 g)穩定聚合物溶液，藉由汽提回收聚合物且乾燥直到獲得殘餘揮發物 < 0.6%之含量。該樣品之完整資料集在表 1 中給出。

表 1：聚合：每批物質之量

	A	B	C	D	比較 實例 1	比較 實例 2	比較 實例 3
環己烷[g]	2328	2327	2325	2328	2331	2331	2348
丁二烯[g]	324.6	317.8	317.9	316.8	321.0	316.7	317.5
苯乙烯[g]	88.00	86.1	68.0	86.00	87.1	86.00	86.2
TMEDA [mmol]	4.535	4.037	4.042	4.087	4.117	4.037	4.039
NB [mmol]	2.5766	2.6480	2.8118	2.6549	2.6643	2.7454	2.6800
改質劑[g]	<b>M1</b> 3.70	<b>M2</b> 4.21	<b>M3</b> 3.51	<b>M4</b> 4.23	-	<b>I</b> 1.13	<b>MTMS</b> 2.33
Si[mmol]	0.1590	0.1325	0.1319	0.1313	0.1441	0.1413	0.1339
Cpd 2f [mmol]	1.9402	1.8404	1.8213	1.6057	1.7693	1.3180	1.5635
Mp [kg/mol]	270	264	274	290	269	317	288
偶合率[%]	14	16	17	21	18	22	32
乙烯基含量[%]	63.0	59.4	62.2	60.8	62.6	60.9	61.2
苯乙烯含量[%]	21.3	20.9	19.7	20.6	20.4	24.7	23.4
Tg °[C]	-23	-25	-24	-23	-23	-21	-21
M <sub>L</sub> [MU]	47	49	42	109	44	68	61

**NB** = nBuLi, **M** = 官能化二烯, **I** = 异戊二烯, **MTMS** = 三甲基(2-亞甲基丁-3-烯-1-基)矽烷, **Si** = SiCl<sub>4</sub>, **2f** = 3-甲氧基-3,8,8,9,9-五甲基-2-氧雜-7-硫雜-3,8-二矽雜癸烷

#### 使用 Nd-催化劑之通用聚合程序

【0134】 **M4** 之均聚在配備有磁攪拌器之 20 ml 螺帽玻璃小瓶中進行。在惰性氣體條件下向該小瓶饋入 0.5 g 正己烷及 0.2 g 之 **M4**。在室溫下藉由添加 6 g 之根據表 2 製備之催化劑溶液來引發聚合。在第 24 小時藉由

添加 10 ml 4% Jonol/乙醇溶液終止聚合。藉由過濾獲得聚合物 E，在 80°C 下乾燥 4 小時且藉由 GPC 進行分析。

**表 2：Nd-催化劑形成之條件**

成分/反應條件	量
1. 步驟	
正己烷[g]	20
4.7384 % DiBAH/正己烷溶液[g]	0.4
9.75% BD/正己烷溶液[g]	1.6227
在 20°C 下老化[小時]	2
2. 步驟	
0.5934 % NdV/正己烷溶液[g]	0,073
在 20°C 下老化[分鐘]	70
3. 步驟	
1.067% EASC/正己烷溶液	0.025
在 20°C 下老化[分鐘]	70

【0135】 該催化劑形成僅為一個實例。亦可使用其他進行之 Nd-催化劑系統。

具有二氧化矽作為填料之調配物：

**表 3：混合配方**

第 1 混合階段：	[phr]
SSBR-聚合物 A-D	80
高順式 1,4-聚丁二烯(Buna™順式 132-Schkopau, Trinseo Deutschland GmbH)	20
沈澱二氧化矽(二氧化矽 7000 GR, Evonik Industries)	80
矽烷(Si 75, 雙(三乙氧基矽烷基丙基)二硫烷, Evonik Industries)	6.9
硬脂酸(Cognis GmbH)	1.0
抗臭氧劑(Dusantox 6 PPD [N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺], Duslo a.s.)	2
氧化鋅(Grillo-Zinkoxid GmbH)	2.5
臭氧防護蠟(Antilux 654, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1.5
軟化劑(TDAE oil, VivaTec500, Hansen & Rosenthal KG)	20
第 2 混合階段：在 130 °C 下混合	全部
第 3 混合階段：	
硫(Solvay AG)	2.1
加速劑(TBBS, N-第三丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺, Rhein Chemie Rheinau GmbH)	1.9
DPG (二苯胍, Vulkacit D, Lanxess AG)	1.9

表 4：化合物資訊

	A	B	C	比較 實例 1	比較 實例 2	比較 實例 3
ML1+4 100°C 未集聚	47	49	42	44	68	61
CML1+4	116	119	102	69	80	71
CML-ML	69	60	60	25	12	10
拉 伸 強 度 /MPa	16	15	15	18	18	18
Tan $\delta$ -10°C	0.787	0.719	0.714	0.665	0.740	0.713
Tan $\delta$ 0°C	0.467	0.407	0.360	0.403	0.475	0.490
Tan $\delta$ 60°C	0.081	0.066	0.057	0.092	0.110	0.141

【0136】 在 60°C 下之 Tan  $\delta$  及在 0°C 下之 tan  $\delta$  分別為輪胎之滾動阻力及濕抓地性之預測因子。在 60°C 下之 tan  $\delta$  的較低值對應於降低之輪胎滾動阻力，且在 0°C 下之 tan  $\delta$  的較高值對應於改良之輪胎濕抓地性質。表 4 中之資料顯示本發明導致在 60°C 下之 tan  $\delta$  值的顯著降低，相較於比較實例 3 具有達 60% 改良，從而亦顯示該改良係由於本發明之式 1 單體，其在聚合物中含有官能化胺基矽烷基團。同時，當相較於比較實例時濕抓地性指標 tan  $\delta$  0°C 可保持在類似水準或改良。因此，使用本發明之包含本發明之式 1 單體的聚合物在類似或改良之濕抓地效能下產生降低之輪胎滾動阻力。

#### 測試方法

【0137】 使用 HEWLETT PACKARD HP 1100 藉由 SEC/RI 進行分子量分析。將溶離 THF 在管綫上脫氣。溶劑流動速率為 1.0 ml/分鐘。每次分析注射 100  $\mu$ L 之聚合物溶液。在 40°C 下進行分析。基於聚苯乙烯校正初始計算分子量且在表中作為聚苯乙烯給出。可除以源自來自 SEC/RI 及 SEC/MALLS 之分子量之間之先前比較的因子來確定真實分子量(SSBR 分子量)。該因子之值視聚合物組成(苯乙烯及丁二烯含量)而定。因子 1.52 可用於具有 21% 及 30% 苯乙烯之 SSBR。因子 1.84 可用於具有 0% 苯乙烯之 SBR。因子 1.56 可用於具有 16% 苯乙烯之 SSBR。因子 1.41 可用於具有 45% 苯乙烯之 SSBR。

【0138】 NMR-質譜在 BRUKER Avance 400 上在 5 mm BBO 探針中進行。溶劑、頻率及溫度在標準資料中給出。

【0139】 在衰減全反射中量測之 FTIR-質譜用於測定乙烯基含量及

苯乙烯含量。

【0140】 使用 DSC Q2000 在以下條件下測定玻璃轉移溫度。

重量	: ca. 10 - 12 mg
樣品容器	: Alu/S
溫度範圍	: (-140...80)°C
加熱速率	: 20 K/分鐘分別 5 K/分鐘
冷卻速率	: 自然冷卻
淨化氣體	: 20 ml Ar/分鐘
冷卻劑	: 液氮

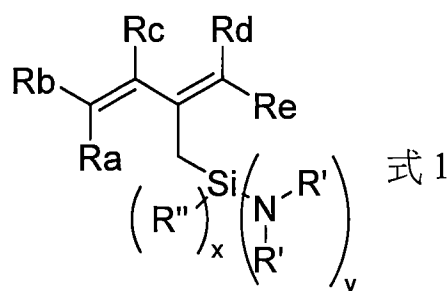
【0141】 各樣品量測至少一次。該等測量包含兩個加熱運作。第 2 加熱運作用於測定玻璃轉移溫度。

【0142】 根據 ASTM D 5289-95，使用無轉子剪切流變儀(MDR 2000 E)來進行未硫化流變學性質之量測以表徵固化特徵。使測試片在 160°C 下硫化 t<sub>95</sub>，尤其對於硬度測試，使標本在 160°C 下硫化 T<sub>95</sub>+5 分鐘。使用由 Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (德國)製造之動態光譜儀 Eplexor 150N/500N，施加在 2 Hz 頻率下 0.2 %之壓縮動態應變來量測作為在 0°C 及 60°C 下之 tan δ 之動態性質。根據 ASTM D 623 方法 A 在 Doli 『Goodrich』撓度計上量測熱累積。

#### 實施例

【0143】 本發明如上文總體描述特別係關於以下實施例：

1. 一種以下式 1 之二烯化合物：



其中

各 R' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、參(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)矽烷基及烯丙基，其中兩個 R' 基團可連接而形成環，且該環除了 Si 鍵結之氮原子外亦可包含氧原子、氮原子、>N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)基團及硫原子中之一或多者；

各 R'' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烴基；

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 獨立地選自氫、甲基及乙基；

x 為選自 0、1 及 2 之整數，y 為選自 1、2 及 3 之整數，且 x + y = 3。

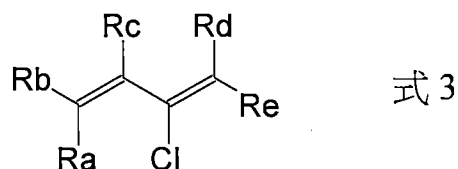
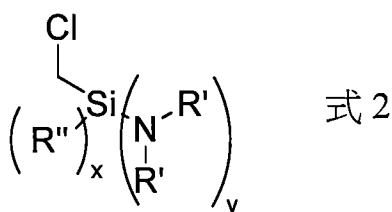
2. 如第 1 項之二烯化合物，其中 R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 各自為氫且 x 及 y 獨立地為選自 1 及 2 之整數。

3. 如第 1 項及第 2 項之二烯化合物，其中 R'' 為甲基。

4. 如第 1 項至第 3 項中任一項之二烯化合物，其中 R' 選自甲基、乙基、正丁基、正己基、正辛基、環己基及苄基。

5. 如第 1 項至第 3 項中任一項之二烯化合物，其中 y 為 1 且基團 -(NR'R')<sub>y</sub> 由哌嗪表示，在 4 位之氮原子處視情況經 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、哌啶或嗎啉取代。

6. 一種製備如在第 1 項至第 5 項中任一項所定義之式 1 二烯化合物之方法，該方法包括使式 2 化合物與式 3 化合物在(i)選自由鎂、鋅、鋁及硼組成之群的金屬及(ii)過渡金屬催化劑存在下在溶劑中反應：



其中

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R'、R''、x 及 y 為如在第 1 項至第 5 項中任一項中所定義。

7. 如第 6 項之方法，其中該式 3 化合物為氯丁二烯。

8. 如第 6 項或第 7 項之方法，其中該過渡金屬催化劑為鎳催化劑。

9. 如第 8 項之方法，其中該鎳催化劑選自[1,3-雙(二苯基膦)丙烷]-二氯鎳(II)及[1,2-雙(二苯基膦)乙烷]-二氯鎳(II)。

10. 如第 8 項或第 9 項之方法，其中該鎳催化劑基於式 3 化合物之量，

以 0.01 至 20 mol%、較佳 0.1 至 10 mol% 且更佳 0.2 至 5 mol% 之量使用。

11. 如第 6 項至第 10 項中任一項之方法，其中該溶劑為醚或硫醚溶劑。

12. 如第 6 項至第 11 項中任一項之方法，其中該金屬為鎂。

13. 如第 12 項之方法，其包括以下步驟：(i)使該式 2 化合物與鎂在溶劑中反應以形成格裏納試劑，及(ii)使該格裏納試劑與該式 3 化合物在鎳催化劑存在下反應。

14. 如第 13 項之方法，其中該格裏納試劑與氯丁二烯之莫耳比為 0.95 至 3 當量，較佳為 1.0 至 2 當量且更佳為 1.01 至 1.5 當量。

15. 如第 6 項至第 14 項中任一項之方法，其中該金屬與該式 2 化合物之莫耳比為 0.95 至 3 當量，較佳為 1.0 至 2 當量且更佳為 1.01 至 1.5 當量。

16. 如第 6 項至第 15 項中任一項之方法，其中該溶劑選自四氫呋喃、二乙醚、2-甲基四氫呋喃及其兩者或兩者以上之混合物，較佳為四氫呋喃。

17. 一種製備彈性體聚合物之方法，該方法包括以下步驟：使至少一種共軛二烯單體、如第 1 項至第 5 項中任一項所定義之式 1 二烯化合物及視情況選用之一或多種芳族乙烯基單體在引發劑化合物或催化劑存在下聚合以形成活性彈性體聚合物。

18. 如第 17 項之方法，其進一步包括使該活性彈性體聚合物與選自偶合劑及鏈末端改質劑之一或多種試劑反應。

19. 如第 17 項或第 18 項之方法，其中基於可聚合單體之總量，該式 1 二烯化合物之量為 0.01 至 50 wt.%，較佳為 0.02 至 20 wt.%，更佳為 0.04 至 10 wt.%，甚至更佳為 0.05 至 5 wt.%。

20. 如第 17 項至第 20 項中任一項之方法，其中該共軛二烯選自丁二烯、異戊二烯及其混合物。

21. 如第 17 項至第 20 項中任一項之方法，其中該芳族乙烯基單體為苯乙烯。

22. 如第 17 項至第 21 項中任一項之方法，其中該引發劑化合物為有機金屬化合物，其中該有機金屬化合物之金屬選自鋰、鈉及鉀。

23. 如第 22 項之方法，其中該引發劑化合物為有機金屬化合物。

24. 如第 17 項至第 21 項中任一項之方法，其中該催化劑包含選自鎳、

鈷、鈦及在週期表中具有 57 至 71 之原子序數之稀土元素之一或多者；較佳選自鏷、鐳、釹、釷及鐳；更佳為釹。

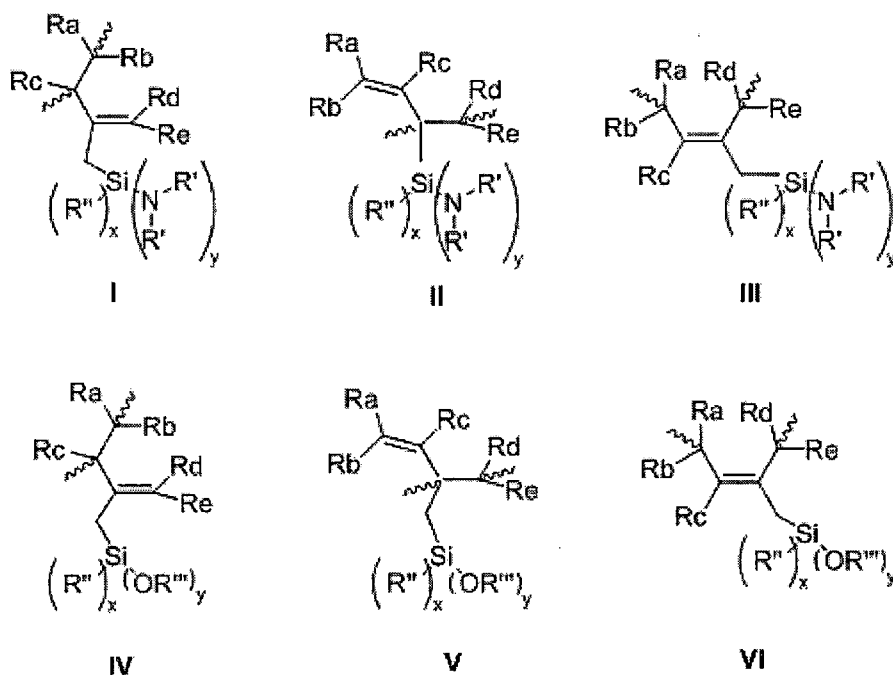
25. 如第 17 項至第 21 項中任一項之方法，其中該催化劑包含一或多種在週期表中具有 57 至 71 之原子序數之稀土元素；較佳選自鏷、鐳、釹、釷及鐳；更佳為釹。

26. 如第 17 項至第 25 項中任一項之方法，其中該鏈末端改質劑為選自磺醯基矽烷化合物、胺基矽烷化合物、環氧矽烷化合物及矽氧烷化合物之一或多者，較佳為磺醯基矽烷化合物。

27. 一種彈性體聚合物，其可藉由如第 17 項至第 26 項中任一項所定義之方法獲得。

28. 如第 27 項之彈性體聚合物，其為聚丁二烯橡膠，特定言之高順式聚丁二烯橡膠，或苯乙烯-丁二烯橡膠。

29. 如第 27 項或第 28 項之彈性體聚合物，其包含以下化學結構 I、II、III、IV、V 及 VI 中之一或多者：



其中

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R'、R''、x 及 y 為如第 1 項至第 5 項中任一項所定義，R''' 為 H 或 [Si]，且 ~ 為聚合物主鏈，其中 [Si] 表示式 IV、V 及 VI 之一之化學結構，以使得該 Si 原子由兩個結構共有。

30. 一種非固化聚合物組合物，其包含如第 27 項至第 29 項中任一項所定義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製程中或由於該聚合製程而形成之組分，(ii)在自該聚合製程移除溶劑之後剩餘之組分，及(iii)在完成該聚合物製造製程之後添加至該聚合物中之組分。

31. 如第 30 項之聚合物組合物，其包含一或多種選自增量劑油、穩定劑及其他聚合物之組分。

32. 如第 30 項或第 31 項之聚合物組合物，其進一步包含一或多種填料。

33. 如第 32 項之聚合物組合物，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。

34. 如第 30 項至第 33 項中任一項之聚合物組合物，其進一步包含一或多種硫化劑。

35. 一種硫化聚合物組合物，其可藉由使如第 34 項所定義之聚合物組合物硫化而獲得。

36. 一種製備硫化聚合物組合物之方法，其包括使如第 34 項所定義之聚合物組合物硫化之步驟。

37. 一種製品，其包含至少一種由如第 35 項所定義之硫化聚合物組合物形成之組分。

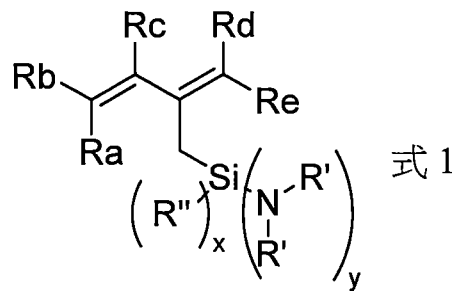
38. 如第 37 項之製品，其為輪胎、輪胎踏面、輪胎側壁、輪胎構架、帶狀物、墊圈、密封墊、軟管、振動阻尼器、鞋類組件、高爾夫球或軟管。

#### **【符號說明】**

(無)

# 申請專利範圍

1. 一種以下式 1 之二烯化合物：



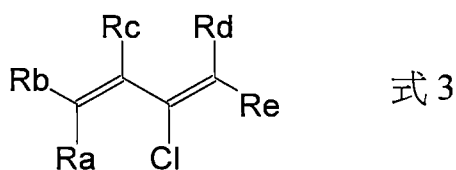
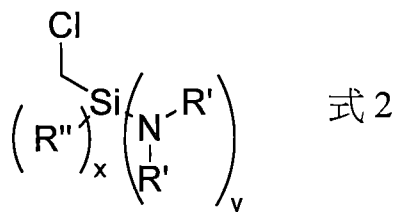
其中

各 R' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基、參(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)矽烷基及烯丙基，其中兩個 R' 基團可連接而形成環，且該環除了 Si 鍵結之氮原子外還可包含氧原子、氮原子、>N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> 烷基芳基)基團及硫原子中之一或多者；各 R'' 獨立地選自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烴基；

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 獨立地選自氫、甲基及乙基；

x 為選自 0、1 及 2 之整數，y 為選自 1、2 及 3 之整數，且 x + y = 3。

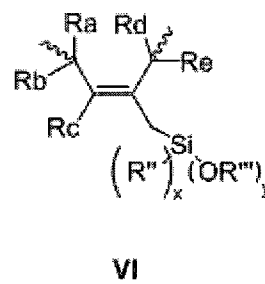
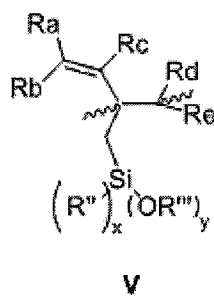
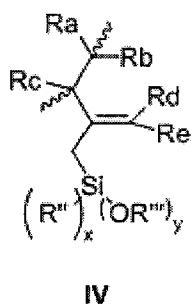
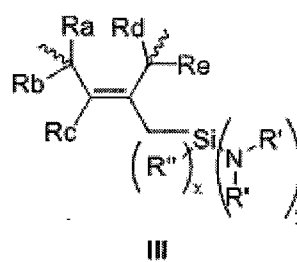
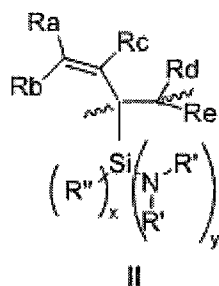
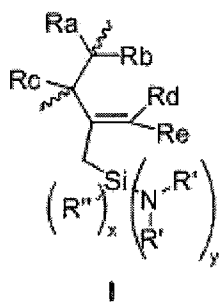
2. 如請求項 1 之二烯化合物，其中 R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub> 及 R<sub>e</sub> 各自為氫且 x 及 y 獨立地為選自 1 及 2 之整數。
3. 如請求項 1 或 2 之二烯化合物，其中 R'' 為甲基。
4. 一種製備如請求項 1 至 3 中任一項所定義之式 1 二烯化合物之方法，該方法包括使式 2 化合物與式 3 化合物在(i)選自由鎂、鋅、鋁及硼組成之群的金屬及(ii)過渡金屬催化劑存在下在溶劑中反應：



其中

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $x$  及  $y$  如請求項 1 至 5 中任一項所定義。

5. 一種製備彈性體聚合物之方法，該方法包括以下步驟：使至少一種共軛二烯單體、如請求項 1 至 3 中任一項所定義之式 1 二烯化合物及視情況選用之一或多種芳族乙烯基單體在引發劑化合物或催化劑存在下聚合以形成活性彈性體聚合物。
6. 如請求項 5 之方法，其進一步包括使該活性彈性體聚合物與選自偶合劑及鏈末端改質劑之一或多種試劑反應。
7. 如請求項 5 或 6 之方法，其中該引發劑化合物為有機金屬化合物，其中該有機金屬化合物之金屬選自鋰、鈉及鉀。
8. 如請求項 5 或 6 之方法，其中該催化劑包含選自鎳、鈷、鈦及在週期表中具有 57 至 71 之原子序數之稀土元素之一或多者；較佳選自鏷、鐳、釷、釷及鐳；更佳為釷。
9. 一種彈性體聚合物，其可藉由如請求項 5 至 8 中任一項所定義之方法獲得。
10. 如請求項 9 之彈性體聚合物，其包含以下化學結構 I、II、III、IV、V 及 VI 中之一或多者：



其中

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $x$  及  $y$  如請求項 1 至 5 中任一項所定

義，R<sup>1</sup>為 H 或[Si]，且  $\sim$  為聚合物主鏈，其中[Si]表示式 IV、V 及 VI 之一之化學結構，以使得該 Si 原子由兩個結構共有。

11. 一種非固化聚合物組合物，其包含如請求項 9 或 10 所定義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製程中或由於該聚合製程而形成之組分，(ii)在自該聚合製程移除溶劑之後剩餘之組分，及(iii)在完成該聚合物製造製程之後添加至該聚合物中之組分。
12. 如請求項 11 之聚合物組合物，其進一步包含一或多種硫化劑。
13. 一種硫化聚合物組合物，其可藉由使如請求項 12 所定義之聚合物組合物硫化而獲得。
14. 一種製備硫化聚合物組合物之方法，其包括使如請求項 12 所定義之聚合物組合物硫化之步驟。
15. 一種製品，其包含至少一種由如請求項 13 所定義之硫化聚合物組合物形成之組分。