



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201134837 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099144748

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)

C08F8/30 (2006.01)

C08F8/34 (2006.01)

C08F36/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21

美國

61/288,697

(71)申請人：斯泰隆歐洲有限責任公司 (瑞士) STYRON EUROPE GMBH (CH)

瑞士

(72)發明人：蒂勒 史文 K H THIELE, SVEN K. H. (DE)；魯赫夫 薩斯恰 RULHOFF, SASCHA (DE)；克諾 蘇珊尼 KNOLL, SUSANNE (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：16 共 161 頁

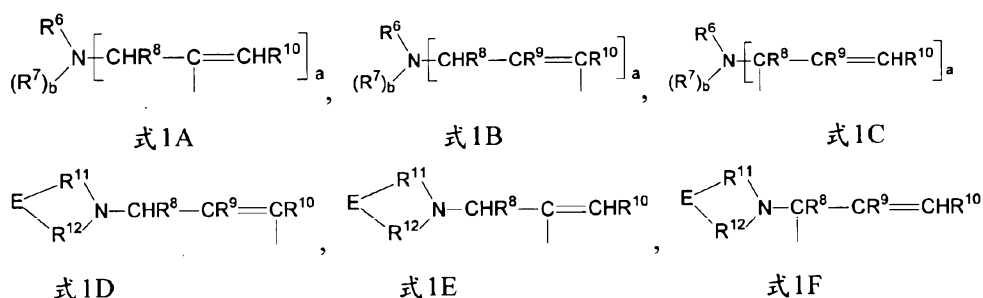
(54)名稱

經修飾的聚合物組成物 (一)

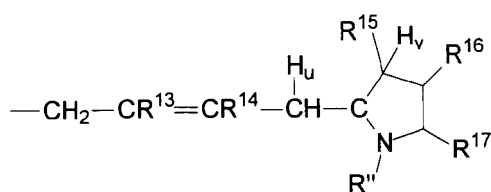
MODIFIED POLYMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明提供了一種第一組成物，其包含至少下列：i)一經修飾的聚合物，其包含至少一個分支經修飾的聚合物巨分子(b1)以及至少一個線型經修飾的聚合物巨分子(a1)，以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子各自，分別地，包含選自式(1A-1F)所構成的群組之至少一個胺基，各自如上所述：



及其等之組合；以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子進一步包含如上所述的結構(ib1-ib4)之一者，以及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子進一步包含如上所述的結構(iib1)之一者(見式 3A)：



式 3A。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201134837 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：099144748

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08F2/44 (2006.01) C08F8/30 (2006.01)

C08F8/34 (2006.01) C08F36/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21 美國 61/288,697

(71)申請人：斯泰隆歐洲有限責任公司 (瑞士) STYRON EUROPE GMBH (CH)
瑞士

(72)發明人：蒂勒 史文 K H THIELE, SVEN K. H. (DE)；魯赫夫 薩斯恰 RULHOFF, SASCHA (DE)；克諾 蘇珊尼 KNOLL, SUSANNE (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：16 共 161 頁

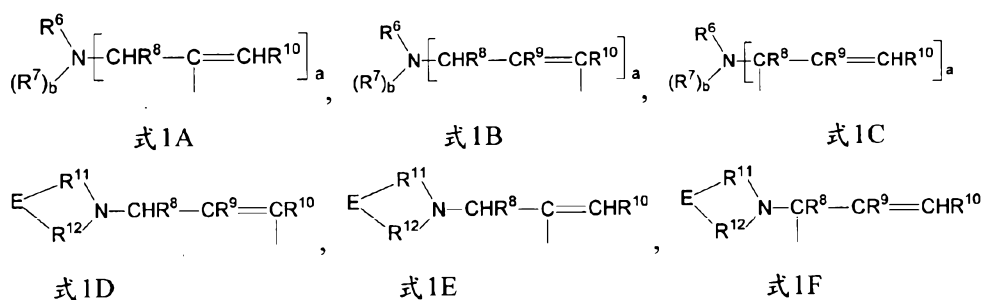
(54)名稱

經修飾的聚合物組成物 (一)

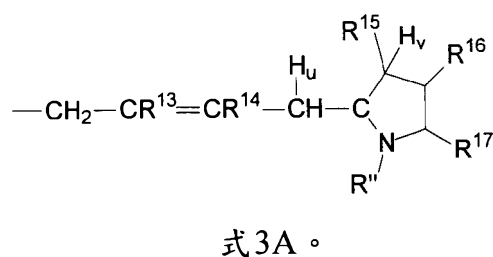
MODIFIED POLYMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明提供了一種第一組成物，其包含至少下列：i)一經修飾的聚合物，其包含至少一個分支經修飾的聚合物巨分子(b1)以及至少一個線型經修飾的聚合物巨分子(a1)，以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子各自，分別地，包含選自式(1A-1F)所構成的群組之至少一個胺基，各自如上所述：



及其等之組合；以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子進一步包含如上所述的結構(ib1-ib4)之一者，以及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子進一步包含如上所述的結構(iib1)之一者(見式 3A)：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相關申請案

本專利文件主張基於35 U.S.C. §119(e)、提申日期2009年12月21日提申之美國臨時專利申請案編號61/288,697之優先權，其係藉此併入以作為參考資料。

發明領域

本發明係有關於經修飾的聚合物組成物，其包含 α (alpha)修飾的/ ω (omega)修飾的聚合物及 α 修飾的/分支經修飾的聚合物，各自如本文中說明的。本發明亦有關於此等組成物於製備經硫化的組成物之用途，以及由其等所製備的物件。該等經修飾的組成物於製備具有相對低的遲滯損失之經硫化的，且因而交聯的，彈性組成物上為有用的。此等組成物於許多物件為有用的，包括具有低的滾動阻力、良好的潮濕抓握性及冰抓握性，組合以其他所欲的物理和化學性質(舉例而言，耐磨性、抗拉強度與可加工性)之良好的均衡之輪胎面。

【先前技術】

發明背景

普遍接受，增高的油價及對降低汽車二氧化碳排放的要求之民族國家立法，迫使輪胎與橡膠生產者要貢獻以生產“燃料有效率的”，且因而省燃料或省油的輪胎。獲得燃料有效率的輪胎之一種一般的方法為要生產具有降低的遲滯損失之輪胎配方。於經硫化的彈性聚合物中之遲滯的主

要來源據信歸因於自由的聚合物鏈末端，亦即，介於最後的交聯及聚合物鏈的末端之間的彈性聚合物鏈之區段。聚合物之此自由端不參與任何有效的有彈性可復原的過程，以及所以，傳送至該聚合物的此區段之任何的能量為損失的。此散逸能導致明顯的遲滯於動態變形的情況之下。經硫化的彈性聚合物中之遲滯的另一個來源據信係歸因於經硫化的彈性聚合物組成物中填料粒子之不充分的分佈。一交聯彈性聚合物組成物之遲滯損失係有關於其之 $\tan \delta$ ，於 60°C ，數值(見ISO 4664-1:2005；橡膠，經硫化的或熱塑性；動力性質的測定-第1部分：一般指引)。一般而言，具有相對小的 $\tan \delta$ 數值，於 60°C ，之經硫化的彈性聚合物組成物為較佳的因具有較低的遲滯損失。於最後的輪胎產品中，此轉變成更低的滾動阻力及較佳的燃料節省。

普遍接受，可以做到更低的滾動阻力輪胎，但代價是劣化的潮濕抓握性質。舉例而言，設若，於一隨機溶液苯乙烯-丁二烯橡膠(隨機SSBR)中，聚苯乙烯單元濃度為相對降低的，就總聚丁二烯單元濃度而言，以及1,2-聚二烯單元濃度維持固定， $\tan \delta(\delta)$ 於 60°C 及 $\tan \delta$ 於 0°C ，二者均為降低的，一般而言對應於一輪胎之改善的滾動阻力以及劣化的潮濕抓握性能。同樣地，設若，於一隨機溶液苯乙烯-丁二烯橡膠(隨機SSBR)中，1,2-聚丁二烯單元濃度為相對降低的，就總聚丁二烯單元濃度而言，以及聚苯乙烯單元濃度維持固定， $\tan \delta$ 於 60°C 及 $\tan \delta$ 於 0°C 二者均為降低的，一般而言對應於一輪胎之改善的滾動阻力以及劣化的潮濕抓

握性能。因此，當正確地評估橡膠硫化橡膠性能時，滾動阻力，相關的 $\tan \delta$ 於 60°C ，以及潮濕抓握性，相關的 $\tan \delta$ 於 0°C ，二者均應監測。

降低的遲滯損失之一種普遍接受的方法係要降低彈性聚合物之自由鏈末端的數目。各種各樣的技術係描述於公開的文獻之中，包括使用“偶合劑”，例如四氯化錫，其可以官能化聚合物鏈末端，以及與一彈性組成物之組分來反應，例如，舉例而言，與一填料或是與一聚合物之未飽和的部分。此等技術之實例，與其他有興趣的文件一起，係描述於下列專利中：美國3,281,383；3,244,664及3,692,874(舉例而言，四氯矽烷)；美國3,978,103；美國4,048,206；4,474,908；美國6,777,569(封阻的氫硫基矽烷)及美國3,078,254(一多鹵素取代的煙，例如，1,3,5-三(溴甲基)苯)；美國4,616,069(錫化合物與有機胺基或胺化合物)；以及美國2005/0124740。

應用“偶合劑”，作為對活性聚合物之反應物，大多數時候，導致聚合物摻合物的形成，其包含線型或未偶合的聚合物的一部分，以及包含多於2個聚合物臂於偶合處之一或更多個部分。參考文獻“Synthesis of end-functionalized polymer by means of living anionic polymerization”，Journal of Macromolecular Chemistry and Physics，197，(1996)，3135-3148，描述了帶有羥基(-OH)與氫硫基(-SH)官能性端蓋之“含聚苯乙烯的”與“含聚異戊二烯的”活性聚合物之合成，係藉由活性聚合物與含有矽醚與矽硫醚官能的鹵烷之

反應而獲得。第三丁基二甲基矽基(TBDMS)基團作為-OH與-SH官能之保護性基團於終止的反應中為較佳的，因為發現到對應的矽醚與硫醚為既安定且相容於陰離子活性聚合物的。

國際公開案號WO 2007/047943描述了矽烷-硫化物 ω 鏈末端修飾劑的用途，由式 $(\text{RO})_x(\text{R})_y\text{Si-R}'\text{-S-SiR}_3$ 所表示的，其中x為數字1、2或3，y為數字0、1或2，x與y的總和為3，R為烷基，以及R'為芳基、烷基芳基或烷基，來生產一鏈末端修飾的彈性聚合物，使用作為組分於一經硫化的彈性聚合物組成物中，或是於一輪胎面中。

更特別地，依據WO 2007/047943，一矽烷-硫化物化合物係與陰離子起始的，活性聚合物來反應來生產“鏈末端修飾的”聚合物，其等隨後係與填料、硫化劑、加速劑或油增量劑予以摻合，來生產具有低的遲滯損失之經硫化的彈性聚合物組成物。為了進一步控制聚合物分子量及聚合物的性質，一偶合劑(或連接劑)可以依據WO 2007/047943來使用，作為一選擇性的組分，於製備彈性聚合物的製程中。修飾劑接而在添加偶合劑之前、之後或在添加偶合劑的期間予以添加，以及較佳地，修飾反應係在添加偶合劑之後而完成。於一些具體例中，多於三分之一的聚合物鏈末端係在添加修飾劑之前與一偶合劑來反應。

美國專利5,502,131描述了於具有通式A或B的一聚合化起始劑的存在下製備一聚合物的方法，該聚合物包含聚合二烯烴單體及/或單乙烯基芳香族單體：



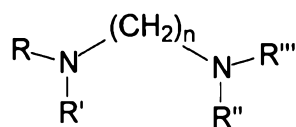
式 A

及

式 B，

其中 R'_1 與 R'_2 為相同的或不同的以及為烷基、環烷基或芳烷基， R'_3 為一去質子化的烯丙基、2-甲基烯丙基及二甲苯基， R'_4 為一碳環基團，以及 R'_5 為一烷基取代基於一亞甲基基團上。包含於 α 與 ω 鏈末端位置上之極性基團的聚合物之形成沒有決定性地展現於美國專利 5,502,131 之實驗章節。與輪胎的潮濕抓握性能相關聯的 $\text{Tan } \delta$ 於 0°C 的值完全未被報導。再者，於矽石(silica)化合物硫化橡膠內之存在的 α 鏈末端修飾的聚合物之衝擊沒有展現或是陳述於專利申請案之中。此外，式 B 中的 R'_4 中沒有包括任何雜原子，以及式 A 中的 R'_1 與 R'_2 係排除了芳香族取代基。

德意志民主共和國(GDR)專利申請案 DD 237513 A1、DD 242232 A1 與 DD 236321 A1 描述了一用於製備多官能性 1,3-二烯同元聚合物與共聚物(諸如，丁二烯與異戊二烯，苯乙烯或 α -甲基苯乙烯(alpha-methylstyrene))的程序，以具有以下通式的聚合化起始劑為基礎：

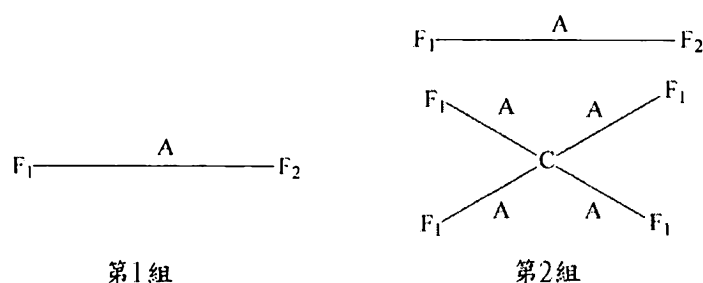


式 C，

其中 n 為由 2 至 6 的一數字， R 、 R' 、 R'' 及 R''' 各自分別選自於(但取決於所選擇之特定的專利申請案 DD 237513

A1、DD 242232 A1或DD 236321 A1)以下所構成的群組：烷基、環烷基、芳基、烯丙基、去質子化的烯丙基或是 $R'''-(CH_2-CH(Li)-CH_2)-$ ，其中以及 R''' 為一烷基、一環烷基或一芳基。如於DD 237513 A1、DD 242232 A1及DD 236321 A1之中說明的聚合物之分子量係太低以致不能使用於輪胎的應用上有用的化合物的混合物。

國際公開案號WO 2009/077837 A1係提及一種丁二烯-苯乙烯共聚物，於其之鏈的二個末端經官能化的，提及共聚物之製備，提及包含所提到的共聚物之化合物，以及提及其等之用途。特別地，該專利申請案係提及2組聚合物，第1組代表了 $\alpha\omega$ 修飾的線型隨機苯乙烯丁二烯橡膠，以及第2組代表了線型、分支的及/或放射狀的共聚物的結構，如同於如下的方案1中所描述的。



方案 1

於方案1中， F_1 代表了聚合鏈的一末端的官能化，以及可以是類型-OH、-COOH、-COX(該處X為一鹵素)、-SH、-CSSH、-NCO、環氧基與胺的基團，以及該胺基團更特別地係被定義如同下列結構的一者： $-N(R_1)_2$ 、 $-NR_2R_2$ 、 $-NHR_1$ 、 NH_2 ，其中基團 R_1 與 R_2 可以為烷基、環烷基、芳烷基或芳基。

於方案1中， F_2 代表了聚合物鏈的末端之一者，以定義如同下列結構的一者之矽基、矽醇與矽氧烷基團予以官能化的： $-\text{SiH}_2(\text{OH})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}1)_2(\text{OH})$ 、 $-\text{SiH}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SiR}1(\text{OH})_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OR}1)_3$ 、 $-(\text{SiR}1\text{R}2\text{O})_x-\text{R}3$ 、 $-\text{Si}(\text{R}3)_3-m(\text{X})_m$ ，其中X為一鹵素，R1與R2為烷氧基、烷基、環烷基、芳烷基或乙烯基，以及R3為氫、烷基、芳基或一胺基團含有由式 $-\text{A}^1-\text{Si}(\text{A}^2-\text{N}((\text{H})_k(\text{R}1)_{2-k}))_y(\text{OR}1)_z(\text{R}3)_{3-(y+z)}$ 所表示的矽氧烷基團，該處k為數字0、1或2，y為數字1、2或3，z為數字0、1或2， $0 \leq y+z \leq 3$ ，以及R1、R2、R3、 A^1 與 A^2 為專有地含有氫和碳原子之基團。

於方案1中，C為一個矽或錫為主的偶合劑帶有大於，或是等於，數字2之官能性，以及由以下結構所表示，其中該偶合劑的矽原子或錫原子係被連接至一鹵素、-OR基團或是專有地含有氫及碳原子之一基團，所陳述的R基團亦代表了一烴基團。

該申請案主張一種丁二烯和苯乙烯共聚物，其含有“第1組”(線型的結構)以及“第2組”(分支的或放射狀的結構)丁二烯-苯乙烯共聚物，以及一或更多種填料，填料的性質未被定義。於該專利申請案中，關於所描述的聚合物之性能於碳黑的化合物硫化橡膠中沒有任何指示。

2種典型的填料，矽石與碳黑係應用於輪胎的生產。標準的配方多半包含不同的比率之矽石與碳黑填料二者。因而，會希望有提供了優異的滾動阻力，及抓握特性之一經修飾的聚合物，於碳黑的與矽石化合物二者內。此外，會

希望有改善的生熱值於經修飾的聚合物-填料硫化橡膠。一減少的生熱值降低了在熱與機械應力的情況下於該硫化橡膠內解聚合作的風險。

額外的起始劑化合物及/或修飾劑化合物係說明於下列中：美國專利5,502,131、美國專利6,025,450、美國專利6,080,835、美國專利6,046,288、美國專利5,792,820、美國專利5,916,961、美國專利5,866,650、美國專利5,959,048、美國專利5,852,189、美國專利5,912,343、美國專利5,736,617、美國專利5,786,441、美國專利7,342,070、美國專利6,229,036、美國5,248,736、EP0180141、EP150479、EP0180853，國際公開案號WO 2007/047943、WO 2009/148932，以及WO 2010/056694。

對於修飾方法及生成的經修飾的聚合物有一需求，該等經修飾的聚合物可以用來進一步最佳化動態的的砂石與碳黑硫化橡膠的性質，包括低的遲滯的性質、對應於高的潮濕抓握性及低的滾動阻力的性質於輪胎。此外，有一需求要進一步減少硫化橡膠的生熱性在熱暴露的整個期間及於機械應力的情況下。此等需要已經由下列的發明來滿足。

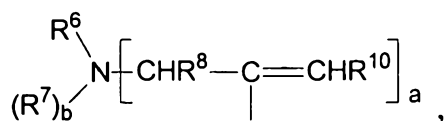
【發明內容】

發明概要

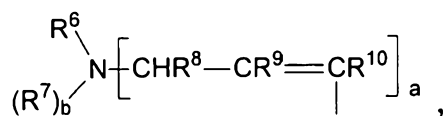
本發明提供了一種第一組成物，其包含至少下列：

i)一經修飾的聚合物，其包含至少一個分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及至少一個線型經修飾的聚合物巨分子(a1)，以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該

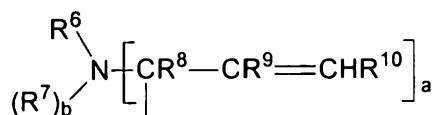
至少一個線型經修飾的聚合物巨分子各自，分別地，包含選自式(1A-1F)所構成的群組之至少一個胺基：



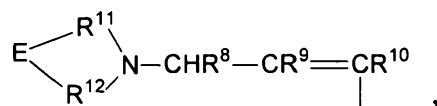
式 1A



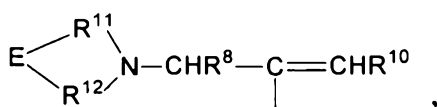
式 1B



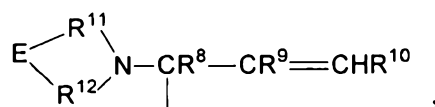
式 1C



式 1D



式 1E



式 1F

以及其等之組合；

其中，N為一氮原子，C為一碳原子，H為一氫原子；

E為至少兩價的，且選自於以下：a) 一(C₁-C₁₈)烷基，其可以被下列基團的一或更多者所取代：胺基、R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-及R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-胺基；該處R³⁹、R⁴⁰與R⁴¹係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；(C₆-C₁₈)芳基，(C₇-C₁₈)芳烷基；b) 一氧原子(O)；c) 一硫原子(S)；d) N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰，該處R⁸、R⁹及R¹⁰係各自於以下界定；e) N-CHR⁸-C=CHR¹⁰，該處R⁸、R⁹及R¹⁰係各自於以下界定；f) N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，該處R⁸、R⁹及R¹⁰係各自於以下界定；g) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，該處R⁸、R⁹及R¹⁰係各自於以下界定；h) H-N基團；或是 i) R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN基團，該處R⁴²、R⁴³與R⁴⁴係各自分別地選自以

下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R¹¹與R¹²各自為至少兩價的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R⁸、R⁹、R¹⁰係各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R⁶係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基及-SiR³⁶R³⁷R³⁸，該處R³⁶、R³⁷與R³⁸係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及(C₁-C₁₈)烷基可以被下列基團的一或更多者所取代：胺基、R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si-基團，或(R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si)₂N基團，該處R⁴⁵、R⁴⁶與R⁴⁷係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R⁷係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，及-SiR²¹R²²R²³，該處R²¹、R²²與R²³係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

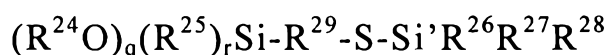
a為數字1或2；且b為數字0或1；以及

其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子進一步包含ib)下列結構(ib1-ib4)的至少一者：

ib1)一個4個價的矽原子或錫原子，各個提及為(R''')_tM基團，或一(R''')_tM(X)_p基團，或一M(X)_z-(O)_x-M(X)_z基團，

其中M為一錫原子或一矽原子，O為一氧原子，X為一鹵原子(halide atom)、一烷氧基或一羥基(-OH基團)，R'''為一(C₁-C₆)-烷基，z為數字1或2，x為數字0或1，p為數字1或2，t為數字0、1或2，以及其中，關於各個基團，M上之剩餘的自由價各自連接至一α修飾的聚合物巨分子；

ib2)如式2A之一基團：



式2A，

其中，Si與Si'為矽原子，S為一硫原子且O為一氧原子；

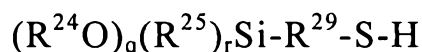
R²⁴係選自以下所構成的群組：氫(H)，及(C₁-C₆)烷基；

R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R²⁹為選自以下所構成的群組之兩價基團：二(C₂-C₂₀)烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各R²⁹基團可以被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基；

q為數字0或1；且r為數字0或1；q與r的總和(q+r)為數字0或1；以及“4個價的矽原子”，Si，之剩餘的自由價各自連接至一α修飾的聚合物巨分子；

ib3)如式2B之一基團：



式2B，

其中，Si為一矽原子，S為一硫原子，O為一氧原子，
H為一氫原子；

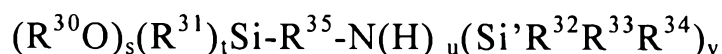
R^{24} 係選自以下所構成的群組：氫(H)及(C₁-C₆)烷基；

R^{25} 係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、
(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R^{29} 為選自以下所構成的群組之兩價基團：二-(C₂-C₂₀)
烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及
(C₁-C₁₈)烷基，以及各 R^{29} 基團可以被下列的至少一者所取代：
(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)
芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基；

q為數字0或1；且r為數字0或1；q與r的總和(q+r)為數字0或1；
以及“4個價的矽原子”，Si，之剩餘的自由價各自
連接至一 α 修飾的聚合物巨分子；

ib4)如式2C之一基團：



式2C，

其中，Si與Si'為矽原子，S為一硫原子，N為一氮原子，
且O為一氧原子；

R^{30} 係選自以下所構成的群組：氫(H)及(C₁-C₆)烷基；

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 為相同的或不同的，以及各自分別
地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)
烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

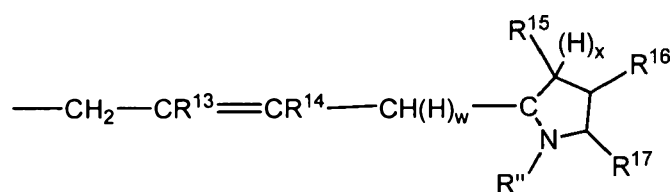
R^{35} 為選自以下所構成的群組之兩價基團：二-(C₂-C₂₀)
烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及

(C₁-C₁₈)烷基，以及各R³⁵基團可以被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基；

s為數字0或1；且t為數字0或1；s與t的總和(s+t)為數字0或1；u為數字0、1或2；v為數字0、1或2；且u與v的總和(u+v)為數字2；以及“4個價的矽原子”，Si，之剩餘的自由價各自連接至一α修飾的聚合物巨分子；以及

其中該至少一個線型的經修飾的聚合物巨分子進一步包含下列結構(iib1)的至少一者：

iib1) 如式3A的一個三級胺基：



式3A，

其中C為一碳原子，N為一氮原子，H為一氫原子；

R¹⁵、R¹⁶與R¹⁷為相同的或不同的，以及各自，分別地，選自於氫、烷基、芳基或芳烷基；較佳選自於氫、甲基、乙基、丙基，或丁基，以及更佳為氫；

R''係選自於烷基、芳基或芳烷基；且較佳選自於甲基、乙基、丙基，或丁基，以及最佳為甲基；

R¹³、R¹⁴為相同的或不同的，且各自，分別地，選自於氫或烷基，以及較佳選自於氫、甲基或乙基。

w為數字0或1；x為數字0或1；w與x的總和為數字1(w + x = 1)。

圖式簡單說明

第1圖描繪了正丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的反應產物之TIC層析圖；

第2圖描繪了於9.01 min的峰之質譜(產物D1)；

第3圖：描繪了產物D2的製備性GPC剖面圖；

第4圖描繪了於15.62 min的峰之質譜(產物D2)；

第5圖描繪了使用製備性GPC來單離的產物D2之質譜(精確質量)；

第6圖描繪了使用製備性GPC來單離的產物D1之質譜(精確質量)；

第7圖描繪了化合物D2的 ^{13}C -NMR(200 MHz, 23°C , CDCl_3)的剖面圖；

第8圖描繪了化合物D2的2D INADEQATE剖面圖；

第9圖描繪了化合物D1的 ^1H -NMR NMR模擬；

第10圖描繪了化合物D1的 ^{13}C -NMR-模擬；

第11圖描繪了化合物D1的 ^1H -NMR(200 MHz, 24°C , CDCl_3)的測量結果；

第12圖描繪了化合物D1的 ^{13}C -NMR(200 MHz, 24°C , CDCl_3)的測量結果；

第13圖描繪了二級丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的反應產物之TIC層析圖；

第14圖描繪了化合物D1b的質譜；GC訊號於6.5 min；

第15圖描繪了化合物D2的質譜；GC訊號於13.9 min；

第16圖描繪了含有E1經修飾的聚丁二烯(以上的)的D2

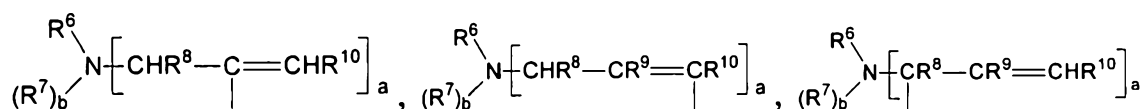
與D2(如下的)之 ^{13}C -NMR(200 MHz, 23°C , CDCl_3)。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

如以上所討論的，本發明提供了一種第一組成物，其包含至少下列：

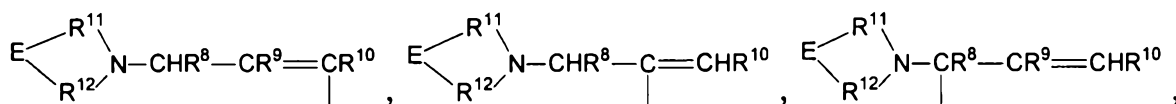
i)一經修飾的聚合物，其包含至少一個分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及至少一個線型經修飾的聚合物巨分子(a1)，以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該至少一個線型的經修飾的聚合物巨分子各自，分別地，包含選自於式(1A-1F)所構成的群組之至少一個胺基：



式 1A

式 1B

式 1C



式 1D

式 1E

式 1F

以及其等之組合；

其中，N為一氮原子，C為碳原子，H為一氫原子；

E為至少兩價的，且選自於以下：a)一 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基，其可以被下列基團的一或更多者所取代：胺基、 $\text{R}^{39}\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Si-}$ 及 $\text{R}^{39}\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Si-}$ 胺基，該處 R^{39} 、 R^{40} 與 R^{41} 係各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基； $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基， $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；b)一氧原子(O)；c)一硫原子(S)；d) $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9=\text{CR}^{10}$ ，該處 R^8 、 R^9 及 R^{10} 係

各自於以下界定； e) $\text{N-CHR}^8\text{-C=CHR}^{10}$ ，該處 R^8 、 R^9 及 R^{10} 係各自於以下界定； f) $\text{N-CR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，該處 R^8 、 R^9 及 R^{10} 係各自於以下界定； g) $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，該處 R^8 、 R^9 及 R^{10} 係各自於以下界定； h) H-N基團；或是 i) $\text{R}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}\text{SiN}$ 基團，該處 R^{42} 、 R^{43} 與 R^{44} 係各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；

R^{11} 與 R^{12} 各自為至少兩價的，且各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 R^{11} 與 R^{12} 係各自較佳分別地選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 係各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 R^8 、 R^9 與 R^{10} 係各自較佳分別地選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；

R^6 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基、 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基及 $-\text{SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ ，該處 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基可以被下列基團的一或更多者所取代：胺基、 $\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{Si}$ 基團，或 $(\text{R}^{45}\text{R}^{46}\text{R}^{47}\text{Si})_2\text{N}$ 基團，該處 R^{45} 、 R^{46} 與 R^{47} 係各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，以及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 R^6 較佳選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；

R^7 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基、 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基、 $-\text{CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，及 $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$ ，該處 R^{21} 、 R^{22} 與 R^{23} 係各自分別地選自以下所

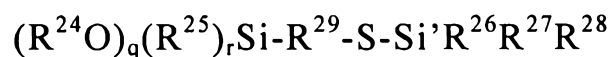
構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R⁷較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基或-SiR²¹R²²R²³，該處R²¹、R²²與R²³係說明如上；

a為數字1或2；且b為數字0或1；以及

其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子進一步包含ib)下列結構(ib1-ib4)的至少一者：

ib1)一個4個價的矽原子或錫原子，各個提及為(R''')_tM基團，或一(R''')_tM(X)_p基團，或一M(X)_z-(O)_x-M(X)_z基團，其中M為一錫原子或一矽原子，O為一氧原子，X為一鹵原子、一烷氧基或一羥基(-OH基團)，R'''為一(C₁-C₆)-烷基，z為數字1或2，x為數字0或1，p為數字1或2，t為數字0、1或2，以及其中，關於各個基團，M上之剩餘的自由價各自連接至一α修飾的聚合物巨分子；

ib2)如式2A之一基團：



式2A，

其中，Si與Si'為矽原子，S為一硫原子且O為一氧原子；

R²⁴係選自以下所構成的群組：氫(H)，及(C₁-C₆)烷基；

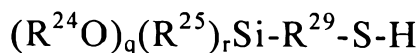
R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基，以及較佳選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸各自更佳地分別選自於(C₁-C₅)烷基。於另一具體例中，R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸各自分別地為

(C₁-C₁₆)烷基，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₄)烷基；

R²⁹為選自以下所構成的群組之兩價基團：二(C₂-C₂₀)烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各基團可以被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、R²⁹(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基，以及較佳被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R²⁹但以(C₁-C₁₆)烷基為佳，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₅)烷基。於另一具體例中，R²⁹為(C₇-C₂₅)烷基芳基，更佳地為(C₇-C₁₆)烷基芳基，最佳地為(C₇-C₁₂)烷基芳基；

q為數字0或1；且r為數字0或1；q與r的總和(q+r)為數字0或1；以及“4個價的矽原子”，Si，之剩餘的自由價各自連接至一α修飾的聚合物巨分子；

ib3) 如式2B之一基團：



式2B，

其中，Si為一矽原子，S為一硫原子，O為一氧原子，H為一氫原子；

R²⁴係選自以下所構成的群組：氫(H)及(C₁-C₆)烷基；

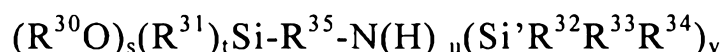
R²⁵係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵較佳分別地選自於：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及

R^{25} 更佳分別地選自於(C₁-C₁₀)烷基；

R^{29} 為選自以下所構成的群組之兩價基團：二-(C₂-C₂₀)烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各 R^{29} 基團可以被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基，以及較佳被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及 R^{29} 為(C₁-C₁₆)烷基，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₅)烷基。於另一具體例中， R^{29} 為(C₇-C₂₅)烷基芳基，更佳地為(C₇-C₁₆)烷基芳基，最佳地為(C₇-C₁₂)烷基芳基；

q為數字0或1；且r為數字0或1；q與r的總和(q+r)為數字0或1；以及“4個價的矽原子”，Si，之剩餘的自由價各自連接至一 α 修飾的聚合物巨分子；

ib4) 如式2C之一基團：



式2C，

其中，Si與Si'為矽原子，S為一硫原子，N為一氮原子，且O為一氧原子；

R^{30} 係選自以下所構成的群組：氫(H)及(C₁-C₆)烷基；

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 為相同的或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 係各自較佳分別地選自於(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷

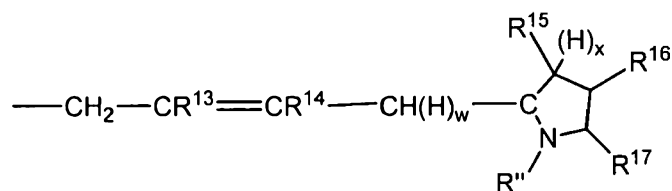
氧基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R³¹、R³²、R³³與R³⁴係各自較佳地分別選自於(C₁-C₅)烷基。於另一具體例中，R³¹、R³²、R³³與R³⁴各自分別地為(C₁-C₁₆)烷基，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₄)烷基；

R³⁵為選自以下所構成的群組之兩價基團：二-(C₂-C₂₀)烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各R³⁵基團可以被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基，以及較佳被下列的至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R³⁵較佳為(C₁-C₁₆)烷基，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₅)烷基。於另一具體例中，R³⁵為(C₇-C₂₅)烷基芳基，更佳地為(C₇-C₁₆)烷基芳基，最佳地為(C₇-C₁₂)烷基芳基；

s為數字0或1；且t為數字0或1；s與t的總和(s+t)為數字0或1；u為數字0、1或2；v為數字0、1或2；且u與v的總和(u+v)為數字2；以及“4個價的矽原子”，Si，之剩餘的自由價各自連接至一α修飾的聚合物巨分子；以及

其中該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子進一步包含下列結構(iib1)的至少一者：

iib1)如式3A的一個三級胺基：



式 3A，

其中

C為一碳原子，N為一氮原子，H為一氫原子；

R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 為相同的或不同的，以及各自，分別地，選自於氫、烷基、芳基或芳烷基；較佳選自於氫、甲基、乙基、丙基，或丁基，以及更佳為氫；

R'' 係選自於烷基、芳基或芳烷基；且較佳選自於甲基、乙基、丙基，或丁基，以及最佳為甲基；

R^{13} 、 R^{14} 為相同的或不同的，且各自，分別地，選自於氫或烷基，以及較佳選自於氫、甲基或乙基。

w為數字0或1；x為數字0或1；w與x的總和為數字1(w + x = 1)。

於一具體例中，該第一組成物進一步包含一油。

於一具體例中，該第一組成物進一步包含一填料，以及一硫化劑。於一另外的具體例中，該第一組成物進一步包含一油。

本發明亦提供了一經硫化的聚合物組成物，其包含至少下列的反應產物：1)一填料；2)一硫化劑；以及3)如本文中說明的該第一組成物。

本發明亦提供了一種製造一經硫化的聚合物組成物的方法，其包含使至少下列成分來反應：1)一填料；2)一硫化

劑；以及3)如本文中說明的該第一組成物。

一第一組成物可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

一經硫化的組成物可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

下列的具體例適用於本發明之以上的態樣。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1D、式1E，或式1F的至少一胺基，以及該處E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、 $N-CHR^8-CR^9=CR^{10}$ 、 $N-CHR^8-C=CHR^{10}$ 、 $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$ ，或是 $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ 。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B，或式1C的至少一胺基，以及該處a為數字2且b為數字0。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B、式1C、式1D、式1E，或式1F的至少一胺基；以及該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2A的基團，該處 R^{24} 為一(C_1-C_6)烷基； R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同

或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 係較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1D、式1E，或式1F的至少一胺基，以及該處E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、 $N-CHR^8-CR^9=CR^{10}$ 、 $N-CHR^8-C=CHR^{10}$ 、 $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$ ，或是 $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ 。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2A的基團，該處 R^{24} 為一 (C_1-C_6) 烷基； R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 係較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B，或式1C的至少一胺基，以及該處a為數字2且b為數字0。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2A的基團，該處 R^{24} 為一 (C_1-C_6) 烷基； R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及

(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸係較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B、式1C、式1D、式1E，或式1F的至少一胺基；以及該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2A的基團，該處R²⁹為選自以下所構成的群組之兩價基團：(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各基團可以被下列的一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R²⁹較佳為(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，R²⁴為一(C₁-C₆)烷基；R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵、R²⁶、R²⁷與R²⁸係較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1D、式1E，或式1F的至少一胺基，以及該處E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰、N-CHR⁸-C=CHR¹⁰、N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，或是N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰。於一另外的

具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2A的基團，該處 R^{29} 為選自以下所構成的群組之兩價基團： (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基，及 (C_1-C_{18}) 烷基，以及各基團可以被下列的一者所取代： (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_7-C_{16}) 芳基，及/或 (C_7-C_{16}) 芳烷基；以及 R^{29} 較佳為 (C_1-C_5) 烷基。於一另外的具體例中， R^{24} 為一 (C_1-C_6) 烷基； R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 係較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B，或式1C的至少一胺基，以及該處a為數字2且b為數字0。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2A的基團，該處 R^{29} 為選自以下所構成的群組之兩價基團： (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基，及 (C_1-C_{18}) 烷基，以及各基團可以被下列的一者所取代： (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_7-C_{16}) 芳基，及/或 (C_7-C_{16}) 芳烷基；以及 R^{29} 較佳為 (C_1-C_5) 烷基。於一另外的具體例中， R^{24} 為一 (C_1-C_6) 烷基； R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 係較佳分

別地選自於(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B、式1C、式1D、式1E，或式1F的至少一胺基；以及該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2B的基團，該處R²⁹為一個兩價基團，選自於以下所構成的群組：(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各基團可以被下列的一者所取代：(C₁-C₄)烷基、烷氧基(C₇-C₁₆)、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R²⁹較佳為(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，R²⁴為一(C₁-C₆)烷基；R²⁵係選自於以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵係較佳選自於(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1D、式1E，或式1F的至少一胺基，以及該處E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰、N-CHR⁸-C=CHR¹⁰或N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰或N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2B的基團，該處R²⁹為一個兩價基團，選自於以下所構成的

群組：(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各基團可以被下列的一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₇-C₁₆)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R²⁹較佳為(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，R²⁴為一(C₁-C₆)烷基；R²⁵係選自於以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵係較佳選自於(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B，或式1C的至少一胺基，以及該處a為數字2且b為數字0。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)包含選自於式2B的基團，該處R²⁹為一個兩價基團，選自於以下所構成的群組：(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各基團可以被下列的一者所取代：(C₁-C₄)烷基、烷氧基(C₇-C₁₆)、(C₇-C₁₆)芳基，及/或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R²⁹較佳為(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，R²⁴為一(C₁-C₆)烷基；R²⁵係選自於以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R²⁵係較佳選自於(C₁-C₅)烷基。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/

或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B、式1C、式1D、式1E，或式1F的至少一胺基；以及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)包含選自於含有相應於式3A之部分的三級胺基的一基團。。於一另外的具體例中於式3A中， R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 與 R'' 為相同的或不同的，且各自分別地選自於氫(H)或(C_1 - C_{16})烷基；以及烷基尤其包括 CH_3 -(甲基)、 CH_3-CH_2 -(乙基)、 $CH_3-(CH_2)_2$ -(丙基)，及 $CH_3-(CH_2)_3$ (丁基)。於一另外的具體例中， R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 各自為，一氫，以及 R'' 為和(and)烷基，以及烷基尤其包括 CH_3 -(甲基)、 CH_3-CH_2 -(乙基)、 $CH_3-(CH_2)_2$ -(丙基)，及 $CH_3-(CH_2)_3$ (丁基)。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含由胺聚合化起始劑化合物所衍生之相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1D、式1E，或式1F的至少一胺基，以及該處E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、 $N-CHR^8-CR^9=CR^{10}$ 、 $N-CHR^8-C=CHR^{10}$ 或 $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$ 或 $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ 。於一另外的具體例中，該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)包含選自於含有相應於式3A之部分的三級胺基的一基團。於一另外的具體例中於式3A中， R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 與 R'' 為相同的或不同的，且各自分別地選自於氫(H)或(C_1 - C_{16})烷基；以及烷基尤其包括 CH_3 -(甲基)、 CH_3-CH_2 -(乙基)、 $CH_3-(CH_2)_2$ -(丙基)，及

CH₃-(CH₂)₃(丁基)。於一另外的具體例中，R¹⁵、R¹⁶與R¹⁷各自為，一氫，以及R''為和(and)烷基，以及烷基尤其包括CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，及CH₃-(CH₂)₃(丁基)。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含由胺聚合化起始劑化合物所衍生之相同類型的胺基。

於一具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及/或該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)分別包含選自於式1A、式1B，或式1C的至少一胺基，以及該處a為數字2且b為數字0。於一另外的具體例中，該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)包含選自於含有相應於式3A之部分的三級胺基的一基團。於一另外的具體例中於式3A中，R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷與R''為相同的或不同的，且各自分別地選自於氫(H)或(C₁-C₁₆)烷基，以及烷基尤其包括CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，及CH₃-(CH₂)₃(丁基)。於一另外的具體例中，R¹⁵、R¹⁶與R¹⁷各自為，一氫，以及R''為和(and)烷基，以及烷基尤其包括CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，及CH₃-(CH₂)₃(丁基)。於一另外的具體例中，該分支經修飾的聚合物巨分子(b1)及該線型經修飾的聚合物巨分子(a1)二者均包含由胺聚合化起始劑化合物所衍生之相同類型的胺基。

下列的具體例適用至本文中所說明之所有可適用的態樣及具體例。

於一具體例中，該經修飾的聚合物係選自於以下所構成的群組：經修飾的苯乙烯-丁二烯共聚物、經修飾的聚丁二烯、經修飾的丁二烯-異戊二烯共聚物、經修飾的聚異戊二烯以及經修飾的丁二烯-苯乙烯-異戊二烯三元聚合物。

於一具體例中，一發明組成物進一步包含選自於以下所構成的群組之至少一個聚合物：苯乙烯-丁二烯共聚物，包括但不限於溶液苯乙烯-丁二烯橡膠(SSBR)與乳化苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)；聚丁二烯，包括具有1,4-順式-聚丁二烯濃度範圍由至90至99百分比、由30至70百分比，以及由2至25百分比的聚丁二烯；丁二烯-異戊二烯共聚物；聚異戊二烯；丁二烯-苯乙烯-異戊二烯三元聚合物；以及其等之組合。

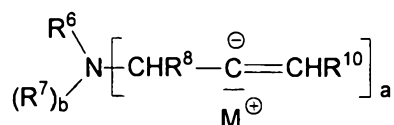
一發明組成物可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

本發明亦提供了一物件，其包含由一發明組成物所形成的至少一個組分。於一具體例中，該物件為一輪胎。

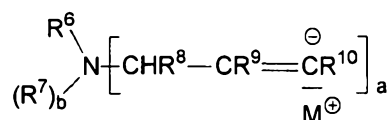
一發明物件可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

胺聚合化起始劑化合物

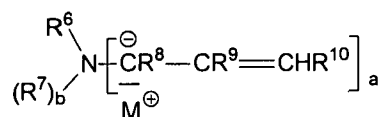
胺聚合化起始劑化合物包括一個三級胺基團，以及係選自於如式1G至式1L所表示之至少一化合物：



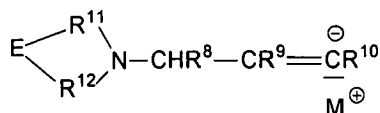
式1G，



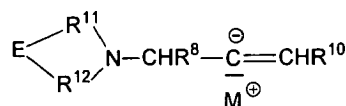
式1H，



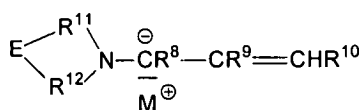
式 1I,



式 1J,



式 1K,



式 1L,

該處M為鋰、鈉或鉀，N為一氮原子，C為碳原子，H為一氫原子；

E為(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、一氧原子(O)、一硫原子(S)、N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰、N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰，或 N-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰，N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰；

R⁶係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及-SiR³⁶R³⁷R³⁸，該處R³⁶、R³⁷與R³⁸各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；R³⁶、R³⁷與R³⁸較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基；以及R⁶較佳選自於(C₆-C₁₀)芳基或-SiR³⁶R³⁷R³⁸；

R⁷係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，及-SiR³⁶R³⁷R³⁸，該處R³⁶、R³⁷與R³⁸各自分別地選自以下所構

成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；
 R³⁶、R³⁷與R³⁸係較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基；以及R⁷較佳為(C₆-C₁₀)芳基、-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰、-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰、-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰、-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，或-SiR³⁶R³⁷R³⁸，以及

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹與R¹²各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹與R¹²各自較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基；

a為數字1或2；且b為數字0或1；以及

式1G至式1L可以包括路易斯鹼加成物，尤其附接至鹼金屬陽離子之路易斯鹼分子，其等未被顯示。

於一具體例中，該胺聚合化起始劑化合物包括一個三級胺基團，其包含如式1G至式1L所表示之化合物：

該處M為鋰，N為一氮原子，C為碳原子，H為一氫原子；

E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰、N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰，或N-C(M)R⁸-CR⁹=CHR¹⁰，N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰。

於一具體例中，關於式1G至1I，a為數字2，且b為數字0。

於一具體例中，關於式1J至1L，E為一氧原子(O)。

於另一具體例中，E為一硫原子(S)。

於另一具體例中，E為N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰、



一胺起始劑化合物可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

包含烴基鹼金屬化合物的胺，本文中被指派為“胺聚合化起始劑化合物”，係依據本發明來使用，以起始共軛二烯、三烯，及單乙烯基脂肪族與芳香族單體，以及其他的單體於一陰離子溶液的聚合反應之過程中的聚合作用。

胺聚合化起始劑化合物係由對應的質子化的胺聚合化起始劑前驅物化合物，如式1M或至式1L所表示的，所製造：



式1M

及

式1L，

該處M為鋰、鈉或鉀，N為一氮原子，C為碳原子，H為一氫原子；

E為(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、一氧原子(O)、一硫原子(S)、N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰；

R⁶係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及-SiR³⁶R³⁷R³⁸，該處R³⁶、R³⁷與R³⁸係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基，以及R³⁶、R³⁷與R³⁸較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基；以及R⁶較佳選自於(C₆-C₁₀)芳基或-SiR³⁶R³⁷R³⁸；

R⁷係選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、

(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰，及-SiR³⁶R³⁷R³⁸，該處R³⁶、R³⁷與R³⁸係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基，以及R³⁶、R³⁷與R³⁸較佳各自分別地選自於(C₁-C₅)烷基；以及R⁷較佳為(C₆-C₁₀)芳基或-SiR³⁶R³⁷R³⁸；

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹與R¹²各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹與R¹²各自較佳分別地選自於(C₁-C₅)烷基；

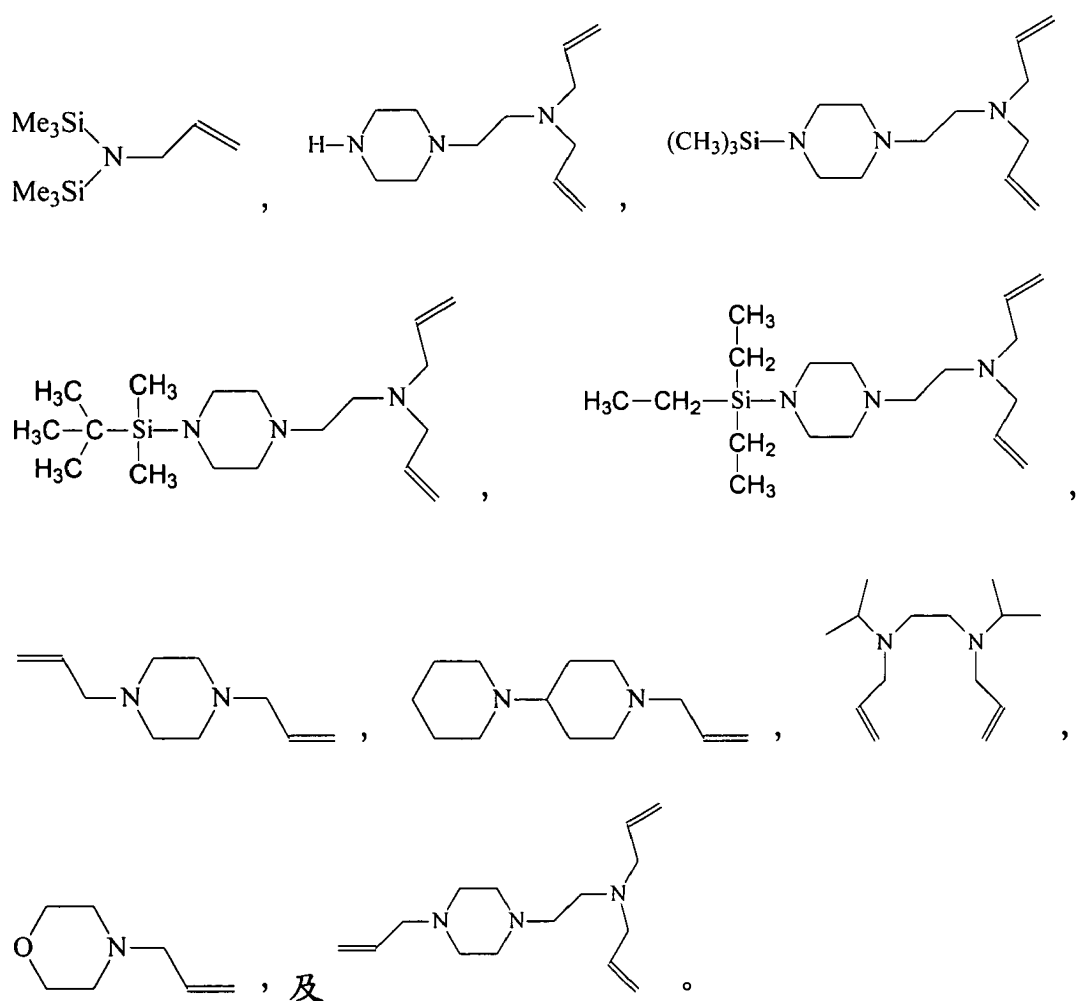
a為數字1或2；且b為數字0或1。

胺聚合化起始劑化合物係在胺聚合化起始劑前驅物化合物與一強的路易斯鹼於一溶劑內接觸時而產生，該等路易斯鹼包括：烴基鹼金屬化合物或鹼金屬氮化物，較佳烴基鋰化合物、氮化鋰、氮化鈉或氮化鉀，甚至更佳地烷基鋰化合物、氮化鋰或氮化鈉，以及甚至更佳地正丁基鋰、二級丁基鋰或三級丁基鋰、氮化鋰或氮化鈉。

藉由使用對應的烴基鹼金屬化合物之各胺聚合化起始劑化合物之製備較佳地係執行於一非極性溶劑中，歷時5秒至48小時，較佳由5秒至10小時，甚至更佳由10秒至5小時的範圍之期間，於落在-80℃至130℃，較佳由-10℃至100℃，以及甚至更佳由20℃至80℃範圍內之溫度下，使用“胺聚合化起始劑前驅物化合物”對“路易斯鹼”化學計量比由至0.1至10，較佳由至0.4至5，以及甚至更佳由0.8至1.3。

藉由使用對應的鹼金屬氮化物的化合物之各胺聚合化

起始劑化合物之製備，較佳地係執行於一種雙極非質子性溶劑之中，歷時5分鐘至48小時，較佳由10分鐘至36小時，甚至更佳由20分鐘至24小時的範圍之期間，於落在0°C至130°C，較佳地由10°C至80°C，以及甚至更佳由20°C至60°C範圍內之溫度下，使用“胺聚合化起始劑前驅物化合物”對“路易斯鹼”化學計量比由1至10，較佳由1至5，以及甚至更佳由1至2。有用的胺聚合化起始劑前驅物化合物包括下列：



於一較佳的具體例中，該等胺聚合化起始劑化合物(本文中說明的)係首先與單體反應來形成活性聚合物(α 修飾的活性聚合物巨分子)。該等活性聚合物接而與偶合劑(如本文中說明的)來反應以形成分支經修飾的聚合物巨分子，以

及含有該分支經修飾的聚合物巨分子及 α 修飾的活性聚合物巨分子之組成物接而與鏈末端修飾劑化合物反應以形成)該第一聚合物組成物。

於一具體例中，該胺聚合化起始劑化合物為式1G、1H或1I的化合物。於另一具體例中，該胺聚合化起始劑化合物為式1J、1K或1L的化合物。

於一具體例中，偶合修飾劑為 SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ 。錫與矽烷氧化化合物的偶合劑之實例包括： $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 或 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 。

於另一具體例中，偶合修飾劑為式2A的化合物(如下所述)。

於另一具體例中，偶合修飾劑為式2C的化合物(如下所述)。於一另外的具體例中，鏈末端修飾劑化合物為式3B的化合物(如下所述)。

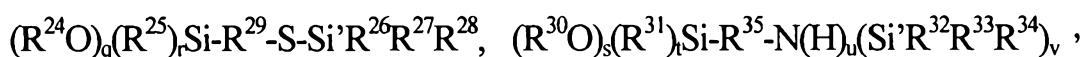
偶合修飾劑

如ib1之偶合修飾劑包括四氯化錫、四溴化錫、四氟化錫、四碘化錫、四氯化矽、四溴化矽、四氟化矽、四碘化矽、烷基錫與烷基矽的三鹵化物或是二烷基錫與二烷基矽的二鹵化物亦可以使用。與錫與矽的四鹵化物偶合的聚合物具有最大量4個臂，與烷基錫與烷基矽的三鹵化物偶合的聚合物具有最大量3個臂以及與二烷基錫與二烷基矽的二鹵化物偶合的聚合物具有最大量2個臂。六鹵基二矽烷或是

六鹵基二矽氧烷也可以使用作為偶合劑導致具有最大量6個臂的聚合物。有用的錫與矽鹵化物的偶合劑包括： SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ ，其中 R_1 為一烴基，較佳為一烷基。錫與矽烷氧化合物偶合劑之實例進一步包括： $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 或 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 。最佳的偶合劑為： SnCl_4 、 SiCl_4 、 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 及 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 。

如ib2至ib4之偶合修飾劑包括參照以下的式2A與2C之本文中所說明的本標題的化合物。術語“分支經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子)”係打算意指2或更多個活性聚合物鏈(或 α 修飾的活性聚合物巨分子)與一標題偶合修飾劑之反應產物。

該修飾偶合劑包括如式2A與式2C所表示的磺醯基矽烷修飾劑化合物：



式2A

式2C

其中，Si與Si'為矽原子，S為一硫原子，N為一氮原子，O為一氧原子，且H為一氫原子；

R^{24} 與 R^{30} 係選自以下所構成的群組：氫(H)，及 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 烷基；

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 為相同的或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷氧基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$

芳烷基；以及 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 各自較佳地分別選自於 (C_1-C_5) 烷基。於另一具體例中， R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 各自分別地為 (C_1-C_{16}) 烷基，更佳地為 (C_1-C_{12}) 烷基，還更佳地為 (C_1-C_8) 烷基，以及最佳地為 (C_1-C_4) 烷基。

R^{29} 與 R^{35} 為各自選自以下所構成的群組之兩價基團：二- (C_2-C_{20}) 烷基醚(烷基-O-烷基)、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基，及 (C_1-C_{18}) 烷基，以及各 R^{29} 與 R^{35} 基團可以被下列的至少一者所取代： (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_7-C_{16}) 芳基、 (C_7-C_{16}) 芳烷基、胺，及硫烷基。較佳地 R^{29} 與 R^{35} 各自分別為 (C_1-C_{16}) 烷基，更佳地為 (C_1-C_{12}) 烷基，還更佳地為 (C_1-C_8) 烷基，以及最佳地為 (C_1-C_5) 烷基。於另一具體例中， R^{29} 與 R^{35} 各自分別為 (C_7-C_{25}) 烷基芳基，更佳地為 (C_7-C_{16}) 烷基芳基，以及最佳地為 (C_7-C_{12}) 烷基芳基；

q 與 s 分別為數字2或3；且 r 與 u 分別為數字0或1； q 與 r 的總和(或 $q+r$)及 u 與 v 的總和(或 $u+v$)各自為數字3。

縱然未顯示於式2A或式2C之內，會了解到本標題的化合物可以包括其等之對應的路易斯鹼加成物(舉例而言，有來自四氫呋喃、二乙基醚，或二甲氧乙烷之溶劑分子，且配合矽原子)。

於一具體例中， R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 為相同的或不同的，以及各自分別選自於氫(H)，或 (C_1-C_{16}) 烷基，以及烷基尤其包括Me、Et、Pr(異構物)與Bu(異構物)。

於一具體例中， R^{29} 與 R^{35} 為相同的或不同的，以及各自

分別選自於(C₁-C₁₆)兩價烷基，或是(C₁-C₁₆)兩價芳烷基；以及兩價烷基尤其包括：兩價的CH₂、C₂H₄、C₃H₆及C₄H₈基團。

於一具體例中，R²⁹與R³⁵各自，分別，為亞烷基。於一另外的具體例中，亞烷基係選自於-CH₂-(亞甲基)、-(CH₂)₂-(亞乙基)、-(CH₂)₃-(1-亞丙基)或-(CH₂)₄-(亞丁基)。

於一具體例中，R²⁹與R³⁵各自，分別，為兩價亞芳烷基(aralkylene)。於一另外的具體例中，亞芳烷基係選自於-CH₂-C₆H₄-CH₂-(二甲苯胺)或-C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-。

於一具體例中，R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R³⁰、R³¹、R³²、R³³與R³⁴各自，分別，為一烷基。於一另外的具體例中，烷基係選自於CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)、(CH₃)₂-CH-(異丙基)、CH₃-(CH₂)₃-(正丁基)、(CH₃)₂CH-CH₂-(第二丁基)，或是CH₃-C(CH₃)₂-(第三丁基)。

於一具體例中，關於各個式2A與式2C，R²⁴與R³⁰各自分別為C₁-C₄烷基，以及較佳地甲基、乙基、丙基異構物，或丁基異構物。

於一具體例中，關於各個式2A與式2C，R²⁶、R²⁷、R²⁸、R³²、R³³與R³⁴各自分別選自以下所構成的群組：線型的C₁-C₆烷基、環狀的C₆-C₁₂烷基，及C₆-C₁₅芳基。

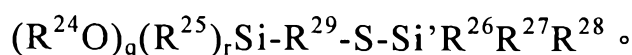
於一具體例中，關於各個式2A與式2C，R²⁹、R³⁵為各自分別選自以下所構成的群組：線型的C₁-C₁₀烷基(兩價)、環狀的C₆-C₁₂烷基(兩價)、C₆-C₁₅芳基(兩價)，及C₇-C₁₂烷基

芳基(兩價)。

各個化合物，式2A與式2C，可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

耦合修飾劑較佳地如ib2至ib4來表示，以及甚至更佳地如式2A與式2C來表示。

於一具體例中，該修飾耦合劑為磺醯基矽烷修飾劑化合物，如由式2A所表示的，如上所述的：



於一具體例中， R^{29} 為選自 (C_7-C_{100}) 芳烷基、 (C_6-C_{100}) 芳基、 (C_1-C_{100}) 烷基，或 (C_2-C_{100}) 二烷基醚(烷基-O-烷基)的一基團，以及其中各基團可以選擇性地被 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_7-C_{16}) 芳基、 (C_7-C_{16}) 芳烷基、胺，或硫烷基所取代。

於一具體例中， r 為數字0，以及 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同的或不同的，及各自分別選自於氫(H)、 (C_1-C_{16}) 烷基，或 (C_1-C_{16}) 三烷基矽基；以及烷基尤其包括Me、Et、Pr(異構物)與Bu(異構物)。

於一具體例中， R^{29} 為 (C_1-C_{16}) 兩價烷基，或 (C_1-C_{16}) 兩價芳烷基；以及兩價烷基尤其包括兩價的 CH_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 及 C_4H_8 基團。

於一具體例中， R^{29} 為亞烷基。於一另外的具體例中，亞烷基係選自於 $-CH_2-$ (亞甲基)、 $-(CH_2)_2-$ (亞乙基)、 $-(CH_2)_3-$ (1-亞丙基)或 $-(CH_2)_4-$ (亞丁基)。

於一具體例中， R^{29} 為兩價亞芳烷基。於一另外的具體

例中，亞芳烷基係選自於 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ (二甲苯胺) 或 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 。

於一具體例中， r 為數字 0，以及 R^{24} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 各自，分別，為一烷基。於一另外的具體例中，烷基係選自於 CH_3- (甲基)、 CH_3-CH_2- (乙基)、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-$ (丙基)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (異丙基)、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$ (正丁基)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$ (第二丁基)，或 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (第三丁基)。

於一具體例中， r 為數字 0，以及 R^{24} 為 C_1-C_4 烷基，且較佳地為甲基、乙基、丙基異構物，或丁基異構物。

於一具體例中， R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 各自分別選自以下所構成的群組：線型的 (C_1-C_6) 烷基、環狀的 C_6-C_{12} 烷基，及 C_6-C_{15} 芳基。

於一具體例中， R^{29} 係選自於以下所構成的群組：線型的 (C_1-C_{10}) 烷基 (兩價)、環狀的 (C_6-C_{12}) 烷基 (兩價)、(C_6-C_{15}) 芳基 (兩價)，及 (C_7-C_{12}) 烷基芳基 (兩價)。

式 2A 可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

有用的如式 2A 之修飾的偶合劑包括下列：

$(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、
 $(\text{PrO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、
 $(\text{PrO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、
 $(\text{MeO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、
 $(\text{PrO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、 $(\text{BuO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SiMe}_3$ 、

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

於一具體例中，修飾偶合劑係由式2C所表示，如上所述的：



於一具體例中， R^{35} 為選自 $(\text{C}_7-\text{C}_{100})$ 芳烷基、 $(\text{C}_6-\text{C}_{100})$ 芳基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{100})$ 烷基，或 $(\text{C}_2-\text{C}_{100})$ 二烷基醚(烷基-O-烷基)的一基團，以及其中各基團可以選擇性地被 (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 $(\text{C}_7-\text{C}_{16})$ 芳基、 $(\text{C}_7-\text{C}_{16})$ 芳烷基、胺，或硫

烷基所取代。

於一具體例中， t 為數字0，以及 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 為相同的或不同的，且各自分別選自於氫(H)、 (C_1-C_{16}) 烷基，或 (C_1-C_{16}) 三烷基矽基；以及烷基尤其包括Me、Et、Pr(異構物)與Bu(異構物)。

於一具體例中， R^{35} 為 (C_1-C_{16}) 兩價烷基，或 (C_1-C_{16}) 兩價芳烷基；以及兩價烷基尤其包括兩價的 CH_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 及 C_4H_8 基團。

於一具體例中， R^{35} 為亞烷基。於一另外的具體例中，亞烷基係選自於 $-CH_2-$ (亞甲基)、 $-(CH_2)_2-$ (亞乙基)、 $-(CH_2)_3-$ (1-亞丙基)或 $-(CH_2)_4-$ (亞丁基)。

於一具體例中， R^{35} 為兩價亞芳烷基。於一另外的具體例中，亞芳烷基係選自於 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ (二甲苯胺)或 $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$ 。

於一具體例中， t 為數字0，以及 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 各自，分別，為一烷基。於一另外的具體例中，烷基係選自於 CH_3- (甲基)、 CH_3-CH_2- (乙基)、 $CH_3-(CH_2)_2-$ (丙基)、 $(CH_3)_2-CH-$ (異丙基)、 $CH_3-(CH_2)_3-$ (正丁基)、 $(CH_3)_2CH-CH_2-$ (第二丁基)或 $CH_3-C(CH_3)_2-$ (第三丁基)。

於一具體例中， t 為數字0，以及 R^{30} 為 C_1-C_4 烷基，且較佳地為甲基、乙基、丙基異構物，或丁基異構物。

於一具體例中， R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 各自，分別選自以下所構成的群組：線型的 (C_1-C_6) 烷基、環狀的 (C_6-C_{12}) 烷基，及 (C_6-C_{15}) 芳基。

於一具體例中， R^{35} 係選自於以下所構成的群組：線型的(C_1 - C_{10})烷基(兩價)、環狀的(C_6 - C_{12})烷基(兩價)、(C_6 - C_{15})芳基(兩價)，及(C_7 - C_{12})烷基芳基(兩價)。

式2C可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

偶合劑可以在聚合作用的期間間歇地(或以規律或無規律的間隔)添加或是連續地添加，但是較佳地以多於80百分比之聚合作用的轉化率予以添加，以及更佳地以多於90百分比之轉化率予以添加。

舉例而言，一偶合劑可以在聚合作用的期間連續地添加，於希望非對稱偶合之狀況下。此連續的添加通常於一反應區中進行，該區係與大多數聚合作用發生的區分隔開。偶合劑可以於一烴溶液內，舉例而言，於環己烷內，被添加至該聚合摻合物，伴隨適當的混合用於分佈及反應。偶合劑典型地會僅僅在已經達到高度的轉化之後而添加。譬如，偶合劑通常會僅僅在已經實現大於約80百分比之單體轉化之後來添加。在添加偶合修飾劑之前單體的轉化達到至少大約90百分比典型地為較佳的。與如本發明的偶合劑偶合之聚合物具有最小量的2個臂。

較佳地，一實質量的聚合物鏈末端在與偶合劑的反應之前為未被終止的；亦即，活性聚合物鏈末端為存在的以及能夠與偶合劑於一聚合物鏈偶合反應中來反應。偶合反應可以在添加鏈末端修飾劑之前、之後或在添加鏈末端修飾劑的期間。較佳地偶合反應係在添加鏈末端修飾劑之前

完成。於一具體例中，由於偶合反應80百分比或更少之活性聚合物鏈係與偶合劑來反應。較佳地65百分比或更少之聚合物鏈係與偶合劑來反應，以及更佳地50百分比或更少之聚合物鏈係與偶合劑來反應。

於一些具體例中，介於10與20百分比之間的活性聚合物鏈末端，如同由凝膠交換色層分析法(GPC)所決定的，係與偶合劑來反應，在添加鏈末端修飾劑之前。於其他的具體例中，介於20與35百分比之間的活性聚合物鏈末端係與偶合劑來反應，在添加鏈末端修飾劑之前。於再另外的具體例中，介於35與50百分比之間的活性聚合物鏈末端係與偶合劑來反應，在添加鏈末端修飾劑之前。偶合劑可以在沒有稀釋的情況下直接地添加至聚合物溶液之內；然而，提供添加偶合劑於溶液中，例如一惰性溶劑(舉例而言，環己烷)，可以為有利的。添加至聚合作用的修飾偶合劑之量會變化，取決於單體種類、偶合劑、鏈末端修飾劑、反應條件，以及所欲的末端性質，但每4 mol的胺聚合化起始劑化合物一般使用大約0.01至低於1.5 mol的修飾偶合劑，較佳地如式1G至1L之胺聚合化起始劑化合物，甚至更佳地如式1J至1L的胺聚合化起始劑化合物，使剩餘的活性聚合物餾分之隨後的聚合物鏈末端修飾成為可能。譬如，設若使用不同類型的偶合劑，由0.01至1.5 mol，較佳由0.01至1.0 mol，以及更佳由0.01至0.6 mol，的修飾偶合劑係使用於每4.0莫耳的活性且因而陰離子的聚合物鏈末端。

含錫與矽一組合之偶合劑，如之前說明的，可以選擇

性地用來偶合聚合物。不同的偶合劑之組合，例如，舉例而言，如式2A之不同的修飾劑化合物，亦可以用來偶合聚合物鏈。於另一個具體例中，不同的偶合劑之組合，例如，舉例而言，如式2A之修飾劑化合物與如式2C之修飾劑化合物可以選擇性地用來偶合聚合物鏈。於再另一個具體例中，如式2C或如式2A之修飾的偶合劑與一其他的偶合劑之組合，例如，舉例而言，但不限於，四氯化錫或是四甲氧矽烷也可以使用。藉由使用錫與矽偶合劑之此一組合，矽偶合劑，包括一組如式2A與2C之修飾偶合劑，可以達到輪胎橡膠之改善的性質，例如較低的遲滯。使用錫與矽偶合劑的一組合於含有矽石與碳黑二者之輪胎面化合物中為特別地所欲的。於此等事例中，使用來偶合彈性聚合物之錫對矽的化合物的莫耳比率通常會落在由20:80至95:5的範圍內；更典型地由40:60至90:10，以及較佳由至60:40至85:15。最典型地，每100克的彈性聚合物係使用由大約0.001至4.5 mmol的範圍之偶合劑(錫與矽化合物，矽偶合劑)，包括一組如式2A與2C之修飾偶合劑。通常較佳每100克的聚合物使用由大約0.05至大約0.5 mmol的偶合劑來獲得所欲的慕尼黏度(Mooney viscosity)，以及使剩餘的活性聚合物鏈分之隨後的鏈末端官能化成為可能的。較大的量傾向產生含有末端反應性的基團之聚合物或不充分的偶合以及僅僅使得不充分的鏈末端修飾成為可能。

於一具體例中，每10.0莫耳的有作用的鋰聚合物鏈末端使用由0.01至低於5.0 mol，較佳由0.05至2.5 mol，以及更

佳由至0.1至1.5 mol，的偶合劑。偶合劑可以添加於一烴溶液之內，(諸如，於環己烷內)，至聚合摻合物，於反應器中，伴隨適當的混合用於分佈及反應。

聚合物偶合反應可以在由0°C至150°C，較佳由15°C至120°C，以及甚至更佳由40°C至100°C範圍內之溫度下進行。對於偶合反應的持續期間沒有限制，然而關於經濟的聚合方法；如果發生批次聚合製程，偶合反應通常在添加偶合劑之後大約5至60分鐘停止。

偶合劑可以添加於一烴溶液之內，舉例而言，於環己烷內，至反應器內的聚合摻合物、伴隨適當的混合用於分佈及反應。修飾偶合劑可以如同國際公開案號WO 2009/148932之內所說明的來製備，其完全地被併入本文以作為參考資料。

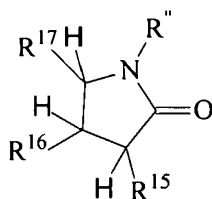
本標題修飾偶合劑包括下列文獻中說明的磺醯基矽烷化合物：美國專利號碼6,229,036、國際公開案號WO 2007/047943，以及WO/2009/148932(各個完全地被併入本文以作為參考資料，包括製備磺醯基矽烷化合物的方法)之內。於所揭示的磺醯基矽烷化合物之中，沒有鹵素的該等為較佳的。

鏈末端修飾劑

為了進一步控制聚合物的性質，使用了一鏈末端修飾劑。術語“鏈末端修飾劑”係打算意指關於以下的式4C之本文中所說明的本標題化合物。術語“線型經修飾的聚合物巨分子”係打算意指主要一個活性聚合物鏈(或 α 修飾的活性

聚合物巨分子)與標題的末端修飾劑之反應產物。

本標題的鏈末端修飾劑包括如式3B之化合物：



式3B

其中如式3B，C為一碳原子，O為一氧原子，N為一氮原子，H為一氫原子以及其中R¹⁵、R¹⁶與R¹⁷為相同的或不同的，且各自，分別，選自於氫或烴基；以及該等烴基可以為各自分支的、飽和或未飽和的，以及較佳地該等烴基各自分別地選自於(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₂)芳基，或(C₇-C₁₆)芳烷基，以及R¹⁵、R¹⁶，與R¹⁷各自更佳地分別選自於氫(H)或(C₁-C₁₆)烷基；以及烷基尤其包括CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，及CH₃-(CH₂)₃(丁基)。最佳R¹⁵、R¹⁶與R¹⁷各自為氫

R''係選自於烴基，且該等烴基可以為各自分支的、飽和或未飽和的，以及較佳地該等烴基各自分別地選自於(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₂)芳基，或(C₇-C₁₆)芳烷基，以及R''更佳地選自於(C₁-C₁₆)烷基，以及烷基尤其包括CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，及CH₃-(CH₂)₃(丁基)。最佳R''為選自於CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，或CH₃-(CH₂)₃(丁基)之烷基。

於一具體例中，該等烴基各自分別地選自於(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₂)芳基，或(C₇-C₁₆)芳烷基。

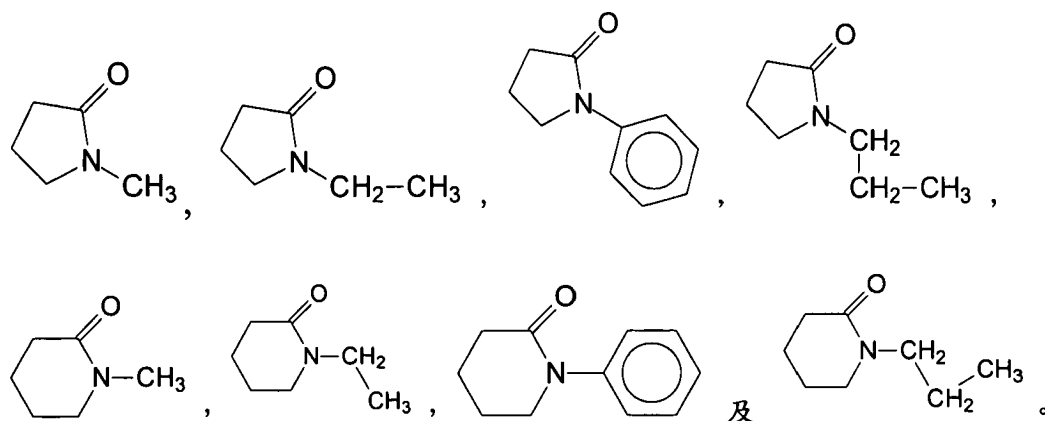
於式3B之另一個具體例中，C為一碳原子，O為一氧原子，N為一氮原子，以及 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 與 R'' 為相同的或不同的，且各自分別選自於氫(H)， (C_1-C_{16}) 三烷基矽基； (C_1-C_{16}) 烷基、 (C_6-C_{16}) 芳基， (C_7-C_{16}) 芳烷基。

於另一具體例中， R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 與 R'' 為相同的或不同的，且各自分別地選自於氫(H)或 (C_1-C_{16}) 烷基；以及烷基尤其包括 CH_3 -(甲基)、 CH_3-CH_2 -(乙基)、 $CH_3-(CH_2)_2$ -(丙基)，及 $CH_3-(CH_2)_3$ (丁基)。於一另外的具體例中， R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 各自為，一氫，以及 R'' 為和(and)烷基。

於另一具體例中，烷基係選自於 CH_3 -(甲基)、 CH_3-CH_2 -(乙基)、 $CH_3-(CH_2)_2$ -(丙基)，及 $CH_3-(CH_2)_3$ (丁基)。於一另外的具體例中，烷基係選自於 CH_3 -(甲基)。

式3B可以包含如本文中說明的二或更多個具體例之組合。

縱然未顯示於式3B之內，會了解到本標題的化合物包括其等之對應的路易斯鹼加成物(諸如，有溶劑分子四氫呋喃、二乙基醚、二甲氧乙烷，配合矽原子)。本標題的鏈末端修飾劑之特定較佳的物種包括由下列的式所表示的化合物(以及未被顯示的其等之對應的路易斯鹼加成物)：



本標題的鏈末端修飾劑包括於 EP0180141、EP150479、EP0180853、US 5,248,736之內所說明的化合物(各個完全地被併入本文以作為參考資料)。

鏈末端修飾劑可以在聚合作用的期間間歇地(或以規律或無規律的間隔)添加或是連續地添加，但是較佳地以多於80百分比之聚合作用的轉化率予以添加，以及更佳地以多於90百分比之轉化率予以添加。較佳地，一實質量的聚合物鏈末端在與鏈末端修飾劑的反應之前為未被終止的；亦即，活性聚合物鏈末端為存在的，以及能夠與該末端修飾劑來反應。鏈末端修飾反應可以在添加偶合劑之前、之後或在添加偶合劑的期間。較佳地鏈末端修飾反應係在添加偶合劑之後完成。舉例而言，參見國際公開案號WO 2009/148932，被併入本文以作為參考資料。

於一具體例中，多於20百分比，較佳地多於35百分比，以及甚至更佳地多於50百分比的聚合物鏈，如同由GPC決定的，係於聚合物鏈末端修飾的製程中與一鏈末端修飾劑連接。

於一具體例中，多於20百分比的聚合物鏈末端，如同由GPC決定的，係與偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。於再其他的具體例中，多於35百分比的聚合物鏈末端係與偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。

於一具體例中，自20至35百分比的活性聚合物鏈末端，如同由GPC決定的，係與偶合劑來反應，在添加該(等)

鏈末端修飾劑之前。於其他的具體例中，自35至50百分比的活性聚合物鏈末端，如同由GPC決定的，係與偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。於再另外的具體例中，自50至80百分比的活性聚合物鏈末端係與偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。

於一具體例中，多於20百分比的聚合物鏈末端，如同由GPC決定的，係與修飾偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。於再其他的具體例中，多於35百分比的聚合物鏈末端係與修飾偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。

於一具體例中，自20至35百分比的活性聚合物鏈末端，如同由GPC決定的，係與修飾偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。於其他的具體例中，自35至50百分比的活性聚合物鏈末端，如同由GPC決定的，係與修飾偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。於再另外的具體例中，介於50與80百分比之間的活性聚合物鏈末端係與修飾偶合劑來反應，在添加該(等)鏈末端修飾劑之前。

於一具體例中，多於50百分比，較佳地多於60百分比，以及更佳地多於75百分比，如同由GPC決定的，的 α 修飾的活性聚合物巨分子(在該偶合反應之後還剩餘的)，係與一末端修飾劑來反應。鏈末端修飾聚合物巨分子，依據本發明，包含由一胺聚合化起始劑化合物所衍生的一官能性以及由鏈末端修飾劑所衍生的一官能性。

末端修飾劑可以在沒有稀釋的情況下被直接地添加至聚合物溶液之內；然而，將該製劑添加於溶劑內可以為有利的，例如於一惰性溶劑內(諸如，環己烷)。添加至聚合作用之鏈末端修飾劑的量會變化，取決於單體種類、偶合劑或偶合修飾劑、鏈末端修飾劑、反應條件，以及所欲的末端性質，但是於該起始劑化合物內每莫耳當量的鹼金屬一般由0.05至5莫耳-當量(mol-equivalent)，較佳由0.1至2.0莫耳-當量，以及最佳由0.2至1.5莫耳-當量。聚合物鏈末端修飾反應可以在由0°C至150°C，較佳由15°C至120°C，以及甚至更佳由40°C至100°C範圍內之溫度予以進行。對於鏈末端修飾反應的持續期間沒有限制，然而關於經濟的聚合方法，舉例而言，就批次聚合製程來說，鏈末端修飾反應通常在添加該修飾劑之後大約5至60分鐘停止。

本發明亦提供了一種製造第一組成物的方法，其包含至少下列步驟A至C。步驟A：使如式1G至式1L(如上所述的各式)所表示的胺聚合化起始劑化合物，以及較佳地於式1G至式1L中，a為數字2，b為數字0且E為一氧原子(O)、一硫原子(S)、 $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=C(M)R}^{10}$ 、 $\text{N-CHR}^8\text{-C(M)=CHR}^{10}$ 、 $\text{N-C(M)R}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，及 $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，與一或更多種單體種類反應，以及較佳地單體係選自於丁二烯、苯乙烯、異戊二烯、 α 甲基-苯乙烯或其等之組合，於一聚合作用的溶劑中，以形成一組合物A。適合的聚合作用溶劑包括非極性脂肪族溶劑與非極性芳香族溶劑，較佳地已烷、庚烷、丁烷、戊烷、異構烷烴(isopar)、環己烷、甲苯與苯。

步驟B：使組合物A與選自以下所構成的群組之至少一類的偶合劑反應： SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SiCl}_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ 、 $\text{Cl}_3\text{Sn-O-SnCl}_3$ 。 $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 或對應於式2A(如本文中說明的)、式2C(如本文中說明的)的化合物，以及其等之組合，以形成組成物B。較佳地組合物A係與選自以下所構成的群組之至少一類的偶合修飾劑反應：對應於式2A(如本文中說明的)、式2C(如本文中說明的)的化合物，以及其等之組合，以形成組成物B。步驟C：使組成物B與選自於式3B(如本文中說明的)的至少一類的鏈末端修飾劑反應，以形成經修飾的聚合物。

於一較佳的具體例中，胺聚合化起始劑化合物係首先與單體反應來形成 α 修飾的活性聚合物巨分子。此等巨分子的一些係與偶合劑反應來形成分支經修飾的聚合物巨分子。於步驟C中， α 修飾的活性聚合物巨分子的一些係與鏈末端修飾劑化合物反應來形成線型經修飾的聚合物巨分子。

於一具體例中，該胺聚合化起始劑化合物為式1G、1H或1I的化合物。

於一具體例中，該胺聚合化起始劑化合物為式1J、1K或1L的化合物。

於另一個具體例中，該偶合劑係選自於下列： SnCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SnCl}$ 、 $(\text{R}_1)_2\text{SnCl}_2$ 、 R_1SnCl_3 、 SiCl_4 、 $(\text{R}_1)_3\text{SiCl}$ 、

$(R_1)_2SiCl_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $Cl_3Si-SiCl_3$ 、 $Cl_3Si-O-SiCl_3$ 、 $Cl_3Sn-SnCl_3$ 、 $Cl_3Sn-O-SnCl_3$ ，或其等之組合。錫與矽烷氧化化合物的偶合劑之實例包括： $Sn(OMe)_4$ 、 $Si(OMe)_4$ 、 $Sn(OEt)_4$ 或 $Si(OEt)_4$ 。

於另一個具體例中，該偶合劑為式2A的化合物2A。於一個另外的具體例中，該鏈末端修飾劑化合物為式3B的化合物。

於另一個具體例中，該偶合劑為2C式的化合物。於一個另外的具體例中，該鏈末端修飾劑化合物為式3B的化合物。

單體

於製備本標題的未交聯彈性聚合物之有用的單體包括共軛烯烴與選自於以下的烯烴： α -烯烴、內烯烴、環烯烴、極性烯烴或非共軛二烯烴。適合的共軛未飽和單體較佳地為共軛二烯，例如：1,3-丁二烯、2-烷基-1,3-丁二烯，較佳地，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。較佳的烯烴為 C_{2-20} α -烯烴，包括，但不限於，長鏈巨分子 α -烯烴，更特別是一芳香族乙烯基化合物。較佳的芳香族乙烯基化合物為苯乙烯，包括 C_{1-4} 烷基取代的苯乙烯，例如：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 -甲基苯乙烯與二苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、乙烯基苯基二甲胺、

(4-乙烯基苯基)二甲基胺乙基醚、N,N-二甲基胺乙基苯乙烯、三級丁氧基苯乙烯、乙烯基吡啶，以及其等之混合物。適合的極性烯烴包括：丙烯腈、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯。適合的非共軛烯烴包括： C_{4-20} 二烯烴，尤其降冰片二烯、亞乙基降冰片烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、4-乙烯基環己烯、二乙烯基苯，包括1,2-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯與1,4-二乙烯基苯以及其等之混合物。較佳的共軛二烯包括：丁二烯、異戊二烯與環戊二烯，以及較佳的芳香族 α -烯烴包括：苯乙烯與4-甲苯乙烯。

可適用的未交聯聚合物之實例包括共軛二烯的同元聚合物，尤其丁二烯或異戊二烯，以及至少一個共軛二烯的隨機或嵌段共聚物與三元聚合物，尤其丁二烯或異戊二烯，伴隨至少一個共軛二烯或伴隨至少一個芳香族 α -烯烴，以及尤其苯乙烯與4-甲苯乙烯、芳香族二烯烴，尤其二乙烯基苯。尤其佳的為至少一個共軛二烯與至少一個芳香族 α -烯烴之隨機共聚作用(選擇性地三元聚合作用)，以及選擇性地至少一個芳香族二烯烴或脂肪族 α -烯烴，以及尤其丁二烯或異戊二烯伴隨苯乙烯、4-甲苯乙烯及/或二乙烯基苯。此外，尤其較佳的為丁二烯與異戊二烯之隨機共聚作用。

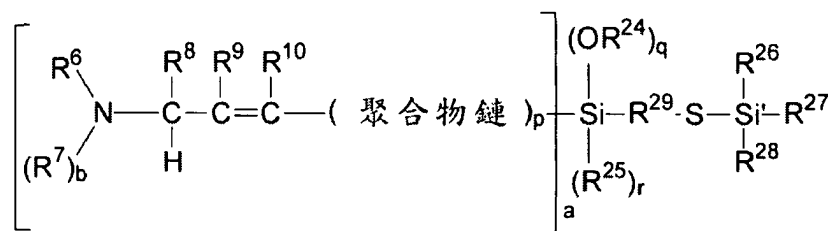
聚合作用

關於聚合作用技術之一的資訊(包括聚合化起始劑化合物)；極性協調劑化合物與加速劑，各個要增加起始劑的反應性，要隨機排列芳香族乙烯基化合物，要隨機排列

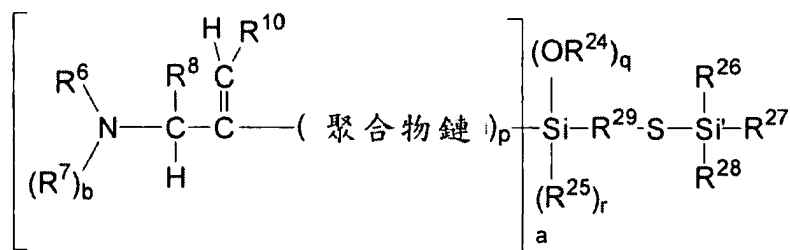
導入聚合物內的1,2-聚丁二烯或1,2-聚異戊二烯或3,4-聚異戊二烯單元；各個化合物的量；單體；以及適合的製程條件係說明於國際公開案號WO 2009/148932之內，完全地被併入本文以作為參考資料。溶液聚合作用通常發生於較低的壓力，較佳地在10 MPa以下，較佳地在由0至120°C之溫度範圍內。聚合作用一般係於批次、連續或半連續聚合作用條件下實施。聚合製程較佳實施為一溶液聚合作用，其中形成的聚合物係實質上可溶於反應混合物中的，或是為一懸浮液/淤漿聚合作用，其中形成的聚合物係實質上不溶於反應介質中的。

修飾的聚合物

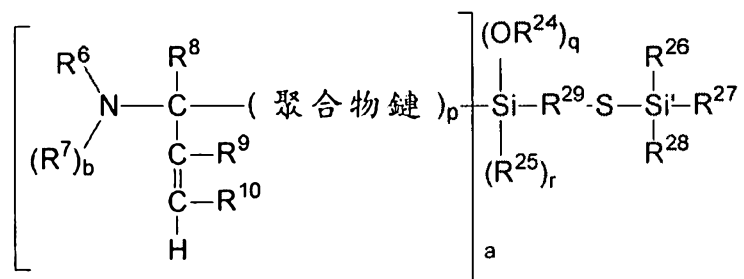
本發明之分支經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子)的一些係由式P1至P6所表示(部分列表)。分支經修飾的巨分子的一些(以下未顯示)可以由含有2或更多個起始位置之胺聚合化起始劑來形成。



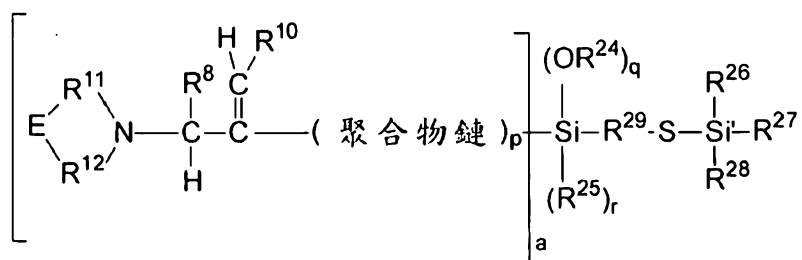
(式P1)，



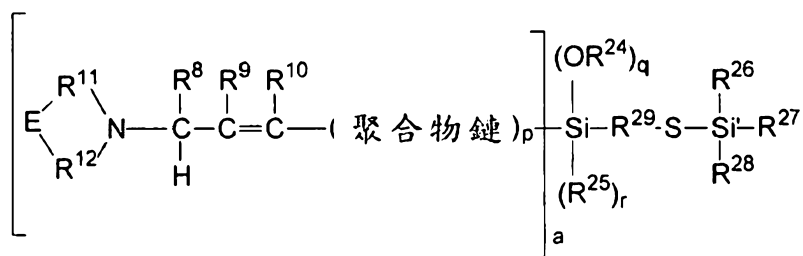
(式P2)，



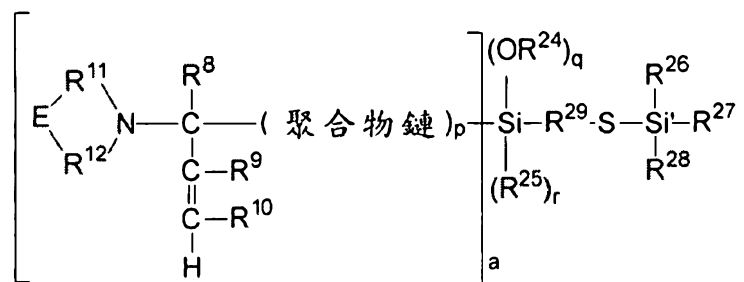
(式 P3),



(式 P4),



(式 P5),



(式 P6),

於上式中，“聚合物鏈”為一聚合物鏈，其包含p個單體單元；N為一氮原子，C為碳原子，H為一氫原子，Si與Si'為矽原子，S為一硫原子，且O為一氧原子；

E為(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、一氧

原子(O)、一硫原子(S)，或 $\text{N-CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ；

R^8 、 R^9 與 R^{10} ，係各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 R^8 、 R^9 、 R^{10} ，各自較佳分別地選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；

R^{11} 與 R^{12} 各自為兩價的且各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 R^{11} 與 R^{12} 較佳分別地選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；

R^6 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基、 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基，及 $\text{-SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ ，該處 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基； R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 較佳分別地選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；以及 R^6 較佳選自於 $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基或 $\text{-SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ ；

R^7 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基、 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基、 $\text{CHR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，及 $\text{-SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ ，該處 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自分別地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基； R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係較佳分別地選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基；以及 R^7 較佳為 $(\text{C}_6\text{-C}_{10})$ 芳基、 $\text{-CR}^8\text{-CR}^9\text{=CHR}^{10}$ ，或 $\text{-SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ 。

R^{24} 係選自以下所構成的群組：氫(H)，及 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 烷基；

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 為相同或不同的，以及各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷氧基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；以及 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 各自較佳地分別選自於 $(\text{C}_1\text{-C}_5)$ 烷基。於另一具體例

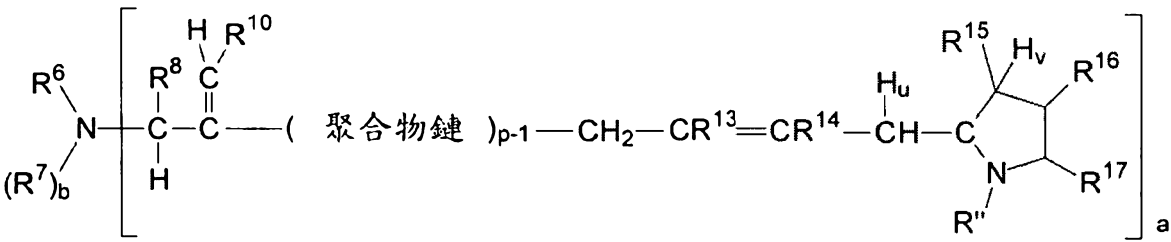
中， R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 各自分別地為(C₁-C₁₆)烷基，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₄)烷基。

R^{29} 為選自以下所構成的群組之兩價基團：(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)烷基芳基，及(C₁-C₁₈)烷基，以及各基團可以被以下之至少一者所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、腈、胺、NO₂，及/或硫烷基。較佳地 R^{29} 為(C₁-C₁₆)烷基，更佳地為(C₁-C₁₂)烷基，還更佳地為(C₁-C₈)烷基，以及最佳地為(C₁-C₅)烷基。於另一具體例中， R^{29} 為(C₇-C₂₅)烷基芳基，更佳地為(C₇-C₁₆)烷基芳基，以及最佳地為(C₇-C₁₂)烷基芳基。

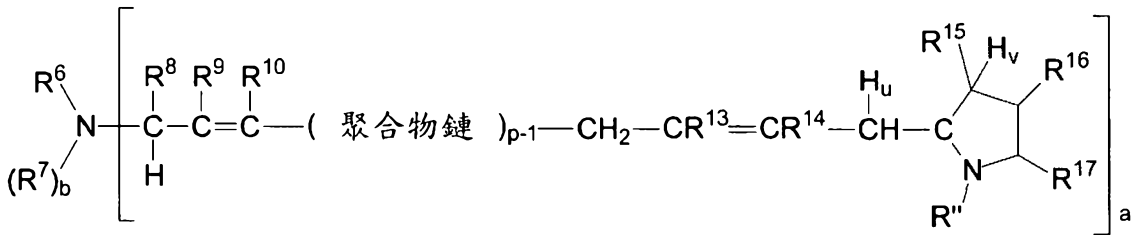
q為數字0或1；且r為數字0或1；q與r的總和(或q+r)為數字1；c與d的總和(或c+d)為數字2；a為數字2或3；且b為數字0或1；p為聚合的單體單元的數字且為500至40,000。

縱然未顯示於式P1、P2、P3、P4、P5及P6之內，會了解本標題的化合物可以包括其等之對應的路易斯鹼加成物及氧化產物。

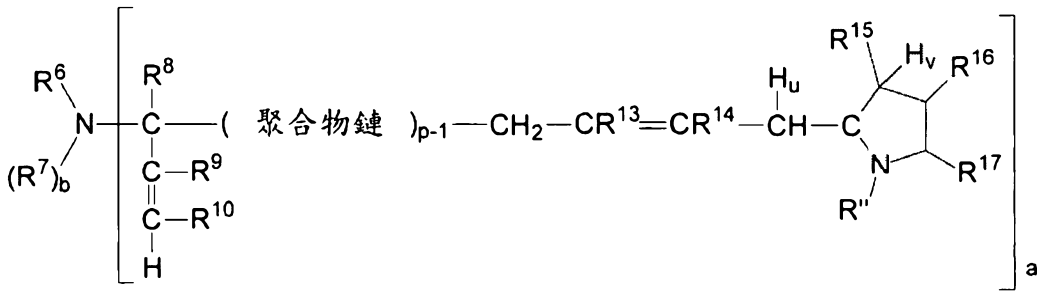
該線型經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/ ω 修飾的聚合物巨分子)的式子之一些係由式P7至P12所表示(部分列表)。以下所顯示之式子的一些代表了由含有2個起始位置的胺聚合化起始劑所形成的巨分子。其他的胺起始劑化合物可以包含多於2個起始位置。



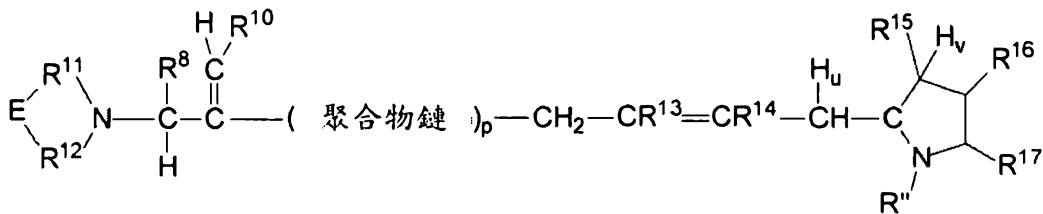
(式 P7) ,



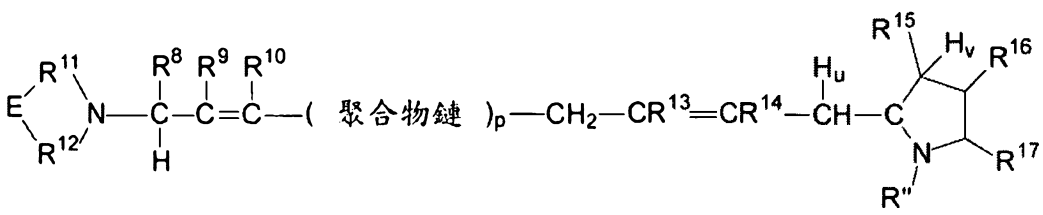
(式 P8) ,



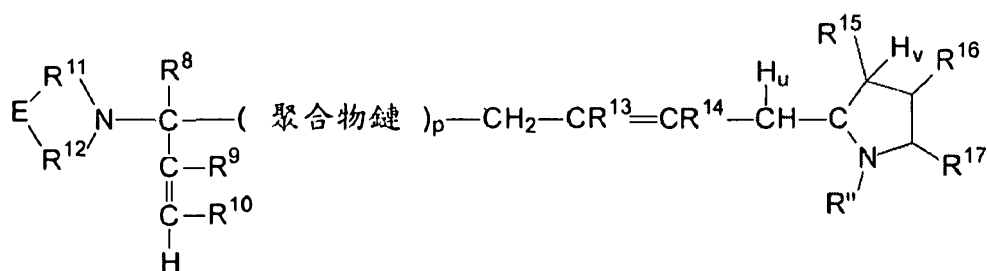
(式 P9) ,



(式 P10) ,



(式 P11) , 及

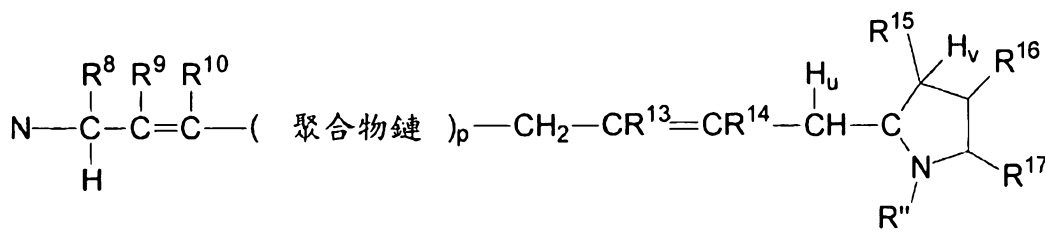
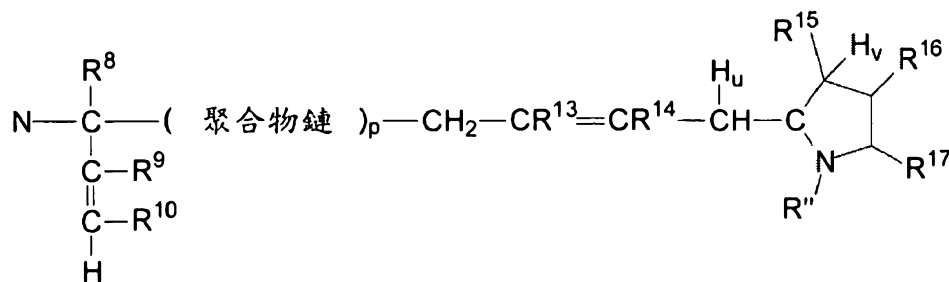
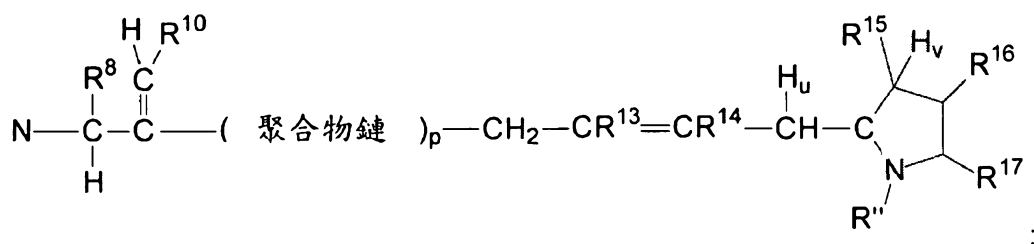


(式 P12)。

於上式中，“聚合物鏈”為一彈性聚合物鏈，其包含p個單體單元；

N為一氮原子，C為碳原子，H為一氫原子，Si為一矽原子；S為一硫原子；O為一氧原子，

E為(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基、一氧原子(O)、一硫原子(S)，或是N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰；



R⁸、R⁹與R¹⁰係各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及

R^8 、 R^9 與 R^{10} 較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基；

R^{11} 與 R^{12} 各自為兩價的且各自分別地選自以下所構成的群組：氫(H)、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{11} 與 R^{12} 較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基；

R^6 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基，及 $-\text{SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ ，以及 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基；

R^7 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基、 $-\text{CHR}^8-\text{CR}^9=\text{CHR}^{10}$ ，及 $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$ ，以及 R^{21} 、 R^{22} 與 R^{23} 係各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；以及 R^{21} 、 R^{22} 與 R^{23} 係較佳分別地選自於 (C_1-C_5) 烷基；以及 R^7 較佳選自於 (C_6-C_{10}) 芳基、 $-\text{CR}^8-\text{CR}^9=\text{CHR}^{10}$ ，或 $-\text{SiR}^{36}\text{R}^{37}\text{R}^{38}$ ；

R^{15} 、 R^{16} ，與 R^{17} 各自分別地選自於氫或烴基，且該等烴基可以為各自分支的、飽和或未飽和的，以及較佳地該等烴基各自分別地選自於 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_6-C_{12}) 芳基，或 (C_7-C_{16}) 芳烷基；以及 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} ，與 R^{17} 更佳各自分別地選自於氫(H)或 (C_1-C_{16}) 烷基，以及烷基尤其包括 CH_3 -(甲基)、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -(乙基)、 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2$ -(丙基)，及 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3$ (丁基)，以及最佳 R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 為氫， R^{13} 與 R^{14} 各自分別地選自於氫或烷基，較佳為氫、甲基或乙基。

R''係選自於烴基，且該等烴基可以為各自分支的、飽和或未飽和的，以及較佳地該等烴基各自分別地選自於(C₁-C₁₂)烷基、(C₆-C₁₂)芳基，或(C₇-C₁₆)芳烷基；以及R''更佳選自於(C₁-C₁₆)烷基，以及烷基尤其包括CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(丙基)，及CH₃-(CH₂)₃(丁基)，以及最佳地烷基內之R''係選自於CH₃-(甲基)、CH₃-CH₂-(乙基)、CH₃-(CH₂)₂-(正丙基)、CH₃)₂CH-(異丙基)、(CH₃)₂-(CH)-(CH)₂-(異丁基)、(CH₃)₃-(C)-(第三丁基)及CH₃-(CH₂)₃-(正丁基)。

u為數字0或1； v為數字0或1； u與v的總和為數字1(u+v=1)；

a為數字1或2且b為數字0或1； 以及

p為聚合的單體單元的數字且為500至40,000。

縱然未顯示於P7至式P12之內，會了解到本標題的化合物可以包括其等之對應的路易斯鹼加成物及其等之對應的氧化產物。

縱然不希望受理論所束縛，式2A、2C、P1、P2、P3、P4、P5及P6之三烷基-、三芳烷基，或是三芳矽基各自的基團據信分別要作用為一保護性基團，其防止不想要的後續反應。此等“保護性”基團(-Si'R²¹R²²R²³)、(-Si'R²⁶R²⁷R²⁸)、(-Si'R³²R³³R³⁴)及(-SiR³⁶R³⁷R³⁸)，可以藉由暴露至含有-OH基團的化合物予以移除，此等水、醇、陰離子酸或有機酸(舉例而言：鹽酸、硫酸或羧酸)，因而形成一“未保護的”硫醇(-SH)基團。此等條件典型地存在於硫化的整個期間。端視

聚合物“逐步建立(work up)”的條件，未保護的及/或保護的經修飾的聚合物二者均可以存在。舉例而言，蒸汽汽提一含有如式2A之經修飾的聚合物之聚合物溶液，會移除一部份的保護性三烷基、三芳烷基，或是三芳矽基，導致未保護的硫醇(-SH)基團形成一部份的如式2B之化合物。硫醇基團的百分比可以是非常不同的，取決於式2A、2C、P1、P2、P3、P4、P5及P6中之聚合物巨分子的-SiR₃部分之R-基團的結構。任擇地，無水的逐步建立程序可以使用於如式2A、2C、4A、P1、P2、P3、P4、P5及P6之經修飾的聚合物的製備。

據信經修飾的聚合物之未保護的硫醇(-SH)基團係與聚合物主鏈之未飽和的部分，以及存在的填料(例如矽石及/或碳黑)二者反應。此交互作用據信會導致與聚合物主鏈或填料的鍵之形成，或是就一些填料來說，於靜電的交互作用中，其導致聚合物組成物內的填料之更均質的分佈。

所形成的聚合物，其包含 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子與 α 修飾的/ ω 修飾的聚合物巨分子，包含了如式1A、1B、1C、1D、1E、1F與2C所表示的一或更多個胺基，以及典型地以由0.0001至0.50 mmol/克的聚合物的總量，較佳由0.0005至0.25 mmol/克，以及更佳由0.0010至0.15 mmol/克，以及甚至更佳由0.0020至0.06 mmol/克的聚合物。

所形成的聚合物，其包含 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子與 α 修飾的/ ω 修飾的聚合物巨分子，較佳地包含硫化物基團，且該等硫化物基團典型地包含三烷基矽基保

護性基團，以及硫醇基團、以0.0001至0.50 mmol/克的聚合物的總量，較佳由0.0005至0.25 mmol/克，以及更佳由0.0010至0.15 mmol/克，以及甚至更佳由至0.0020至0.06 mmol/克的聚合物。於另一具體例中，該等硫化物基團係以0.0001至0.50 mmol/克的聚合物的範圍之量存在，較佳地落在由0.0005至0.25 mmol/克的範圍，以及更佳地落在由0.0010至0.15 mmol/克的範圍，以及甚至更佳由0.0020至0.06 mmol/克的範圍之聚合物。於另一具體例中，該等硫醇基團係以0.0001至0.50 mmol/克的聚合物的範圍之量存在，較佳地落在由0.0005至0.25 mmol/克的範圍，以及更佳地落在由0.0010至0.15 mmol/克的範圍，以及甚至更佳由至0.0020至0.06 mmol/克的範圍之聚合物。

關於多數的應用，該經修飾的聚合物較佳地為由一種共軛二烯烴所衍生的一種同元聚合物、由一種共軛二烯烴單體與一芳香族乙烯基單體所衍生之一共聚物，及/或一或二種共軛二烯烴與一或二種芳香族乙烯基化合物之三元聚合物。

縱然有關於彈性聚合物之共軛二烯烴部分的1,2-鍵及/或3,4-鍵(下文中稱為"乙烯基鍵")的含量沒有特定的限制，關於多數的應用，乙烯基鍵含量較佳地由10至90重量百分比，以及特別佳地由15至80重量百分比(以聚合物的總重量為基準)。設若一聚合物內的乙烯基鍵含量係少於10重量百分比，所形成的產物可具有較差的抗濕滑性。設若彈性聚合物內的乙烯基含量超過90重量百分比的乙烯基鍵，產物

可以展現出讓步的抗拉強度與耐磨性，以及相對大的遲滯損失。

縱然有關於本標題修飾的聚合物內所使用的芳香族乙烯基單體的量沒有特定的限制，於多數的應用中，芳香族乙烯基單體包含由5至60的重量百分比的總單體含量，以及更佳由10至50的重量百分比(以聚合物的總重量為基準)。低於5重量百分比的值可以導致降低的濕滑性質、耐磨性，以及抗拉強度；而多於60重量百分比的值可以導致增加的遲滯損失。經修飾的彈性聚合物可以是一嵌段或隨機共聚物，以及較佳地40重量百分比，或更多的重量百分比，芳香族乙烯基化合物的單元係單個地予以連接，以及10重量百分比，或更少的重量百分比，係屬於“嵌段”的，其中8個或更多個芳香族乙烯基化合物被連續地連接。落在此範圍之外的共聚物通常展現出增加的遲滯。連續連接的芳香族乙烯基單元之長度可以藉由Tanaka，等人所發展的一臭氧分解凝膠滲透層析法予以測量(Polymer, Vol. 22，第1721-1723頁(1981))。

雖然端視特定的聚合物及所欲的末端用途應用，本發明之經修飾的聚合物較佳地具有慕尼黏度(ML 1+4，100℃，如同依據ASTM D 1646 (2004)所測量的，落在由20至150的範圍內，以及較佳由30至100，使用一Monsanto MV2000儀器。設若慕尼黏度(ML 1+4，100℃)少於20，耐磨性與遲滯損失的性質可以是讓步的。並且，未交聯彈性聚合物之黏性與冷流是增加的，導致很難操作、不良的濕

強度(green strength)，以及不良的尺寸安定性在儲存的整個期間。設若聚合物的慕尼黏度(ML 1+4, 100°C)多於150 MU，可加工性(填料嵌入與密閉混合器內的生熱性、該輥磨機上的彎曲、擠出率、擠出物模頭膨脹、平滑度，等等)或是因為輪胎的製造者所使用之複式機械的負面衝擊而不被設計成處理如此高的慕尼橡膠等級，以及增加了加工的成本。

本標題之經修飾的聚合物之較佳的分子量分布，由重量平均分子量對數量平均分子量的比率來表示，(Mw/Mn)，落在較佳由1.2至3.0的範圍。

可以使用油組合以本標題的未交聯彈性聚合物來降低經硫化的產物之黏性或慕尼值，或是來改善可加工性與各種各樣的性能性質。舉例而言，見國際公開案號WO/2009/148932，以及美國公開案2005/0159513，各個被併入本文以作為參考資料。

提及的油包括：MES(溫和萃取的溶劑合物)、TDAE(經處理的蒸餾液芳香萃取物、RAE(剩餘芳香萃取物)(包括T-RAE與S-RAE)、DAE(包括T-DAE與NAP)(輕與重環烷油)，包括Nytex 4700、Nytex 8450、Nytex 5450、Nytex 832、Tufflo 2000、Tufflo 1200。並且，天然的油，包括植物油，可以使用作為增量油。前述的油包含不同濃度的多環芳香族化合物、石蠟(parafinics)、環烷與芳香族，以及具有不同的玻璃轉化溫度。以上提及的類型之油係於期刊“Kautschuk Gummi Kunststoffe”，vol. 52，第799-805頁，中予以定特徵。

MES、RAE與TDAE為橡膠之尤其佳的增量油。

於一較佳的具體例中，本標題之經修飾的彈性聚合物係組合以填料及硫化劑且與填料及硫化劑來反應，以及，選擇性地，額外的成分，包括，但不限於，加速劑、偶合劑，以及未經修飾的未交聯彈性聚合物。

本標題之經修飾的彈性聚合物(包括油增量的具體例)較佳包含至少30重量百分比的總彈性聚合物存在，以及更佳地至少50重量百分比。該彈性聚合物之剩餘的部分為未修飾的彈性聚合物。較佳的未修飾的彈性聚合物之實例係表列於66798-WO-PCT之內，以及較佳包括苯乙烯-丁二烯共聚物，天然橡膠、聚異戊二烯，以及聚丁二烯為較佳的。未修飾的聚合物具有落在由20至200，以及較佳由25至150的範圍內之慕尼黏度(ML 1 +4，100°C (ASTM D 1646 (2004)，如以上所討論的)為所欲的。本標題組成物較佳包括填料，其供使用為強化劑。

碳黑、矽石、碳-矽石雙相填料、黏土、碳酸鈣、碳酸鎂、木質素、非晶形填料，例如，玻璃顆粒為主的填料，及類似物，以及其等之混合物，為適合的填料之實例。填料之實例係說明於國際公開案號WO 2009/148932之內，完全被併入本文以作為參考資料。碳黑典型地係以由2至100份以重量計的量來添加，以及較佳由5至100份以重量計，更佳地10至100份以重量計，以及甚至更佳地10至95份以重量計，就100份以重量計的總聚合物而言。

關於矽石填料的直徑、顆粒大小，以及BET表面之實

例，見國際公開案號WO 2009/148932。於一具體例中，矽石係以由10至100份以重量計的量來添加，較佳地30至100份以重量計，以及甚至更佳由30至95份以重量計，就100份以重量計的總聚合物而言。

於一具體例中，碳黑與矽石係一起被添加，於該狀況下添加的碳黑與矽石之總量係由30至100份以重量計，以及較佳由30至95份以重量計，就100份以重量計的總聚合物而言。

較佳添加一矽烷偶合劑(用於聚合物及所述的填料的增容作用)至如本文中說明之含有經修飾的聚合物之組合物以及矽石或碳-矽石雙相填料，其係使用作為填料組份。所添加的一矽烷偶合劑之典型的量係由大約1至大約20份以重量計，以及較佳由5至20份以重量計，就100份以重量計的總量之矽石及/或碳-矽石雙相填料而言。矽烷偶合劑之實例係提供於係於國際公開案號WO 2009/148932之內，以及包括：雙-(3-羥基-二甲基矽基-丙基)四硫化物、雙-(3-羥基-二甲基矽基-丙基)-二硫化物(disulfide)、雙-(2-羥基-二甲基矽基-乙基)四硫化物(tetrasulfide)、雙-(2-羥基-二甲基矽基-乙基)二硫化物、3-羥基-二甲基矽基-丙基-N,N-二甲基胺(硫甲鹽)基四硫化物、3-羥基-二甲基矽基-丙基苯并硫唑四硫化物。

硫、含硫的化合物，以及過氧化物為最普遍的硫化劑。硫化加速劑之實例，以及有關於總聚合物所添加之加速劑的量，係提供於66798-WO-PCT之內。有關於硫化劑之額外

的資訊可以於 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3rd, Ed, Wiley Interscience, N.Y. 1982, 第20冊, pp. 365-468, 特別地 “Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials” pp. 390-402。

本發明的聚合物組成物可以藉由捏揉上述之經修飾的聚合物(包括油增量的種類)、未修飾的聚合物(包括油增量的種類)、填料(碳黑、矽石、碳-矽石雙相填料, 等等)、矽烷偶合劑、油, 以及其他的添加劑, 於一捏合機內、在140°C至180°C來製備, 以形成一含填料的配方。在冷卻之後, 將硫化劑, 例如硫, 硫化加速劑, 及類似物, 添加至含配方之前述填料內, 以及所形成的混合物係使用一班布里混合器(Banbury mixer)或是開放式輥磨機予以摻合, 以形成所欲的形狀, 以及混合物係在140°C至180°C予以硫化, 以獲得一經硫化的物件。

因為本發明之經硫化的彈性聚合物組成物展現出低的滾動阻力、低的動力生熱性, 及優秀的濕滑性能, 本發明的聚合物組成物, 以及較佳地含有如本文中說明之經修飾的聚合物的組成物與填料, 硫化劑, 以及經硫化的彈性聚合物組成物, 為相當適合使用於製備輪胎、輪胎面、側壁, 及輪胎骨架, 以及其他的工業產品, 例如: 皮帶、軟管、振動阻尼器, 及鞋類組件。

修飾的聚合物

可適用的經修飾的聚合物之實例包括下列: 經修飾的BR-聚丁二烯; 丁二烯/C1-C4-烷基丙烯酸酯共聚物; 經修

飾的IR-聚異戊二烯；經修飾的SBR-苯乙烯/丁二烯共聚物及1至60，較佳地10至50重量百分比的苯乙烯含量，包括SSBR，其中該聚合物係被製備於溶液中；經修飾的SIR-苯乙烯/異戊二烯共聚物及1至60，較佳地10至50重量百分比的苯乙烯含量，包括SSIR，其中該聚合物係被製備於溶液中；經修飾的IIR-異丁烯/異戊二烯共聚物；經修飾的IBR-異戊二烯/丁二烯共聚物；經修飾的NBR-丁二烯/丙烯腈共聚物；經修飾的HNBR-部分氫化或完全氫化的NBR橡膠；以及此等橡膠的混合物；經修飾的EPDM。縮寫字“EPDM”代表了乙烯/丙烯/二烯共聚物。

於一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的聚丁二烯。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的丁二烯/ C_1 - C_4 -烷基丙烯酸酯共聚物。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的丁二烯/苯乙烯共聚物。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為製備於溶液中的一經修飾的丁二烯/苯乙烯共聚物(SSBR)。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為製備於溶液中的一經修飾的異戊二烯/苯乙烯共聚物(SSIR)。

於另一具體例中，該經修飾的聚合物為一經修飾的丁二烯/異戊二烯共聚物。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的聚氣平。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的聚異戊二烯，包括合成性聚異戊二烯與天然橡膠。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的聚苯乙烯。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的苯乙烯/丁二烯共聚物及由1至60重量百分比，較佳由10至50重量百分比的苯乙烯單元含量，以該共聚物的總重量為基準。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的苯乙烯/丁二烯共聚物及由5至70重量百分比，較佳由50至70，或是5至25重量百分比的1,2-聚丁二烯單元含量，以該共聚物的聚丁二烯單元部分之總重量為基準。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的苯乙烯/異戊二烯共聚物及由1至60重量百分比，較佳由10至50重量百分比的苯乙烯單元含量，以該共聚物的總重量為基準。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的苯乙烯/異戊二烯共聚物及由5至70重量百分比，較佳由50至70，或5至25重量百分比的1,2-聚異戊二烯單元含量，以該共聚物的聚丁二烯單元部分之總重量為基準。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的丁二烯/異戊二烯共聚物及由0.1至70重量百分比，較佳由5至50重量百分比的異戊二烯單元含量，以該共聚物的總重量為基準。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的異丁烯/異戊二烯共聚物。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的部分氫化丁二烯。

於另一具體例中，經修飾的聚合物為一經修飾的部分氫化苯乙烯-丁二烯共聚物。

應用

本發明進一步包括一發明組成物之用途，該組成物包含一經修飾的聚合物，其包含線型經修飾的聚合物巨分子與分支經修飾的分支的聚合物巨分子，用於硫化(或交聯)彈性聚合物組合物，以及由此等組成物所製造的物件，例如：充氣輪胎、輪胎面、皮帶、鞋類組件，以及類似物。

本標題交聯聚合物組成物展現出較低的 60°C 之 $\text{Tan } \delta$ 的值、較高的 0°C 之 $\text{Tan } \delta$ 或較高的 -10°C 之 $\text{Tan } \delta$ ，以及良好平衡的物理性質，包括下列的一或更多者：耐磨性、抗拉強度、模數、生熱性，以及破裂，而包含未交聯彈性聚合物的化合物(在硫化之前的化合物)維持良好的加工特質。本標題組成物係有用於製備具有更低的滾動阻力、更高的潮濕抓握性、更高的冰抓握性，以及較低的生熱性之輪胎面，同時維持了良好的磨耗性質。本發明組成物，包括填料，例如：碳黑、矽石、碳-矽石雙相填料，硫化劑及類似物，以及發明性經硫化的彈性聚合物組成物係特別有用於輪胎的製備。

本發明亦提供了一物件，其包含由一發明組成物所形

成的至少一個組分。於一另外的具體例中，該物件為一輪胎。於一另外的具體例中，該物件為一輪胎面。於一另外的具體例中，該物件為一輪胎側壁。於另一具體例中，該發明物件為一汽車零件。於另一具體例中，該發明物件為一鞋類組件。於另一具體例中，該發明物件為一皮帶、一襯墊、一密封墊，或是一軟管。

關於生產車輛輪胎，下列聚合物為有特別興趣的：天然橡膠；具有 -50°C 以上的玻璃轉化溫度之乳化SBR與溶液SBR橡膠，具有高順式1,4含量($>90\%$)之聚丁二烯橡膠，其已經使用以鎳、鈷、鈦、釩或鉍為主的催化劑予以製備；及具有0至75%的乙烯基含量之聚丁二烯橡膠；以及其等之混合物。

再者，關於生產車輛輪胎下列聚合物為有特別興趣的：具有高反式1,4含量($>75\%$)之聚丁二烯橡膠，或是SBR較佳含有介於5與40 wt%之間的苯乙烯與高反式1,4-聚丁二烯含量($>75\%$)之共聚物的聚丁二烯部分，以及已經用包含鹼土金屬化合物之一或更多個起始劑化合物來製備的各型的聚合物(SBR或BR)，例如如同舉例而言，美國專利號碼6,693,160；6,627,715；6,489,415；6,103,842；5,753,579；5,086,136及3,629,213之中所說明的，被併入本文作為參考資料，或是藉由使用以鈷為主的催化劑，例如如同舉例而言，美國專利號碼6,310,152；5,834,573；5,753,761；5,448,002及5,089,574，以及美國公開案號2003/0065114之中所說明的，或是藉由使用以鈦為主的催化劑，例如如同舉例而言，

歐洲專利申請案號碼1367069；日本專利申請案號碼11301794與美國專利號碼3951936之中所說明的，或是藉由使用以釹為主的催化劑，例如，舉例而言，歐洲專利申請案號碼EP0964008與EP0924214以及美國專利號碼6,184,168；6,018,007；4,931,376；5,134,199及4,689,368之中所說明的。

該等發明組成物亦可以使用來形成耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)與丁二烯修飾的丙烯腈-苯乙烯共聚物(ABS)。舉例而言，參見國際公開案號WO 2009/148932，被併入本文以作為參考資料。

定義

本發明提供了一第一組成物，其包含一經修飾的聚合物，其包含至少一個分支經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子)以及至少一個線型經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/ ω 修飾的聚合物巨分子)。該第一組成物亦可以包含聚合物巨分子，其等不是用本發明的修飾劑(包括偶合修飾劑、鏈末端修飾劑或胺聚合化起始劑)予以修飾的，以及亦可以包含用其他類型的偶合劑或修飾劑予以修飾的聚合物巨分子。

術語“線型經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/ ω 修飾的/聚合物巨分子，或是線型經修飾的聚合物鏈，或是 α 修飾的/ ω 修飾的/聚合物鏈)”係提及一個別的聚合物分子，其係在一個 α 修飾的活性聚合物巨分子與一鏈末端修飾劑(舉例而言，參見式3B)來反應(終止)時而形成。該線型經修飾

的聚合物巨分子包含經界定的極性基團或部分於該聚合物分子的 α 末端(由一胺聚合化起始劑化合物所衍生的基團)及 ω 末端(由一個包含鏈末端修飾劑之三級胺基團所衍生的基團)。片語“ α 修飾的”係提及用如本文中說明的一胺聚合化起始劑化合物之於 α 末端之聚合物的修飾。

術語“分支經修飾的聚合物巨分子(或 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子，或分支經修飾的聚合物鏈，或 α 修飾的/分支經修飾的聚合物鏈)”係提及一個別的聚合物分子，其係當至少2個活性聚合物鏈，(該等2個聚合物鏈的至少一者為 α 修飾的)，與一偶合劑(舉例而言，參見式2A，和2C)反應(終止)時而形成。術語“分支經修飾的聚合物巨分子包含至少2個聚合物鏈被連接至偶合處於其等之 ω 鏈末端位置，同時被連接的鏈之至少一者包含至少一個胺或一個保護的胺基(由一個胺或保護的胺聚合化起始劑化合物所衍生之基團)於 α 位置)。此偶合處亦提及為一“中央加帽位置”。於一個分支經修飾的聚合物巨分子中，由一胺聚合化起始劑化合物所衍生的一極性基團係座落於至少1個聚合物鏈(或至少1個聚合物臂)末端的“自由”端，因而不是在附接至中央加帽位置之聚合物鏈(或聚合物臂)末端。極性基團(由依據本發明之起始劑化合物所衍生的)可能會，或是可能不會，存在於各個自由端。

各個經修飾的巨分子之修飾係於使用至少3個不同類型的修飾劑的方法中形成，尤其使用(use o)下列：1)至少一個胺聚合化起始劑，2)至少一個矽烷為主的或是錫烷為主

的修飾劑化合物作為偶合劑，以及3)包含鏈末端修飾劑的至少一個三級胺基團。該胺聚合化起始劑係與單體反應來形成一“ α 修飾的”活性聚合物巨分子。至少2個活性聚合物巨分子(其等的至少一者包含該聚合物巨分子之 α 末端的一個胺或保護的胺基)與一偶合劑的反應導致一個分支經修飾的聚合物巨分子。於此該“ α 修飾的”聚合物巨分子(一反應活性 α 修飾的聚合物巨分子)係連接至由該偶合劑所衍生的一個矽原子或錫原子。一個“ α 修飾的活性聚合物巨分子”與包含鏈末端修飾劑的一個三級胺基團之反應導致一線型經修飾的聚合物巨分子。於此，該“ α 修飾的”聚合物巨分子(一反應活性 α 修飾的聚合物巨分子)係經由於一個矽原子或錫原子上之一原子價予以連接，各個由含有鏈末端修飾劑的三級胺基團所衍生。

如以上所討論的，術語“線型經修飾的聚合物巨分子”亦提及為一個“ α 修飾的/ ω 修飾的聚合物巨分子”，來表明該巨分子係於其之 α (第一)末端用由一胺聚合化起始劑化合物所衍生的一部分予以修飾，以及亦於其 ω (最後的)末端用由該鏈末端修飾劑所衍生的一部分予以修飾。術語“分支經修飾的聚合物巨分子”亦提及為一個“ α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子”，來表明該巨分子係於其之 α (第一)末端用由一胺起始劑化合物所衍生的一部分予以修飾，以及亦於其之鏈之內經由該偶合修飾劑所衍生的一部分予以修飾，以形成一分支處。適合來起始一陰離子聚合反應之含有路易斯鹼的氮也稱為胺聚合化起始劑(舉例而言，參見式

1G-1L)。於經修飾的聚合物起源於該胺聚合化起始劑之位置係相應於式1A-1F。如以上所討論的，於該聚合物內起源於一偶合劑與至少2個陰離子活性聚合物鏈(或 α 修飾的活性聚合物巨分子)反應的一位置係提及為一“中央帽”或為一“中央加帽位置”，以及係座落於該 α 修飾的分支聚合物巨分子之內。

注意到，使用於製備分支經修飾的聚合物巨分子，或線型經修飾的聚合物巨分子之聚合物巨分子，可以已經含有聚合物鏈分支。此等聚合物鏈分支可以在偶合修飾反應之前及在鏈末端修飾反應之前形成。舉例而言，此等聚合物分支可以形成於單體的聚合方法的過程中，或是可以形成於活性聚合物巨分子與路易斯鹼接觸之後，例如使用作為一隨機產生劑組分或作為聚合速率的一加速劑。此等聚合物分支亦可以於鏈轉移反應的過程中形成，經由一胺聚合化起始劑，或是該胺聚合化起始劑的前驅物分子的出現來起始。而且注意到，當一個基在一聚合物巨分子的一位置形成時，由於暴露至UV輻射，或是暴露至提高的溫度，聚合物巨分子內的分支處，不包含“中央帽”，亦可以形成。含有一自由基之一巨分子可以與另一個聚合物鏈來反應導致鏈之間的碳-碳鍵形成。術語“線型經修飾的聚合物巨分子”和分支經修飾的聚合物巨分子”不排除由所討論的此等偶發性副反應及其他的副反應所形成的分支的存在。舉例而言，分支可以在二乙烯基芳香族或二乙烯基脂肪族化合物被添加至聚合作用的混合物時而形成。

足夠量的線型經修飾的聚合物巨分子以及分支經修飾的聚合物巨分子係藉由使用至少一個胺聚合化起始劑化合物、至少一偶合劑，以及至少一個三級胺基團來生產，以提供具有增加含量的官能化的聚合物巨分子之一第一(未交聯的)的組成物。使用該第一組成物於一種第二組成物內，該第二組成物進一步包含填料粒子，會增加經修飾的聚合物與填料粒子的交互作用，以及增加經修飾的聚合物與聚合物主鏈內之不飽和的交互作用。此等交互作用為特別希望的，當該聚合物組成物係被硫化以生產一經硫化的或交聯彈性聚合物的組成物時。具有一未飽和的聚合物主鏈之聚合物包括本發明之經修飾的聚合物，或是含有未飽和的碳-碳鍵之其他的聚合物，其等係被添加至該第一組成物或至一第二“含填料的”的組成物。填料粒子於該第二組成物內的分佈會被改善，以及遲滯損失於對應的硫化橡膠內會是減少的。

關於一經硫化的聚合物，凝膠含量較佳地大於50重量百分比，更佳地大於75重量百分比以及甚至更佳地大於90重量百分比，以聚合物之重量為基準。凝膠含量可以藉由溶解大約0.2克的聚合物於150 ml的甲苯中，歷時24小時，於環境溫度，分離不溶物、乾燥不溶物，以及測量不溶物的量來決定。

術語“烷基”，如使用於本文中，係提及至少一個脂肪族基團，以及亦可以提及2個或更多個脂肪族基團。烷基可以是線型、分支的、環型，或是其等之一組合，以及飽和

的或未飽和的，以及較佳地烷基為線型、分支的、環型的或是其等之一組合以及飽和的，更佳地烷基為線型且飽和的或分支且飽和的。了解到術語“烷基”要包括直鏈脂肪族烴基團，(舉例而言：甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基(Pr)、正丁基(Bu)、正戊基、正己基，等等)，分支的脂肪族烴基團(舉例而言：異丙基、第三丁基，等等)二者，以及碳為主的非芳香族環，脂肪族烴基團。於此，“烷基”係提及飽和的線型、分支的、環型，或其等之組合，脂肪族烴基團，以及未飽和的，線型、分支的、環型，或其等之組合，脂肪族烴基團。了解到使用作為 R^{20} 、 R^{29} 與 R^{35} 部分的一烷基，如本文中說明的，會為至少兩價的。

術語“芳基”，如使用於本文中，係提及至少一個芳香族環，以及亦可以提及2個或更多個芳香族環。了解到術語“芳基”要包括苯基、聯苯與其他的類苯化合物，各個選擇性地被烷基、烷氧基，或其他的雜原子所取代，例如氧、氮、硫及含磷的部分。了解到使用作為 R^{20} 、 R^{29} 與 R^{35} 部分的一芳基，如本文中說明的，會為至少兩價的。

了解到術語“烷氧基”要包括：甲氧基(MeO)、乙氧基(EtO)、丙氧基(PrO)、丁氧基(BuO)、異丙氧基(*i*PrO)、異丁氧基(*i*BuO)、戊氧基，以及類似物。

術語“芳烷基”，如使用於本文中，係提及至少一個芳香族環，以及還有至少一個烷基。了解到術語“芳烷基”係意指結合至一烷基的一芳基。了解到使用作為 R^{20} 、 R^{29} 與 R^{35} 的一芳烷基，如本文中說明的，會為至少兩價的。

(C_a-C_b)的命名，舉例而言(C₁-C₁₂)，如使用於本文中，係打算意指由a至b的一範圍之碳原子，以及包括由a至b之全部個別的值與子域。

實施例

提供下列的實施例俾以進一步闡釋本發明，以及不被解釋為限制。該等實施例包括製備胺聚合化起始劑前驅物化合物、製備胺聚合化起始劑化合物、製備修飾的偶合劑，以及製備用含有鏈末端修飾劑的三級胺基團予以修飾的聚合物；製備與測試修飾的聚合物；以及製備與測試未交聯的，和交聯的，聚合物組成物。除非相反地陳述，全部的部分與百分比係以重量的基礎來表達。術語“過夜”係提及大概16-18小時的時間，以及“室溫”係提及大約20-25°C的溫度。聚合作用係於排除濕氣與氧之下，於氮的氛圍中來執行。各種各樣的方法係用來測試及測量該等實施例。提供了各個技術的說明。

介於丁二烯聚合物或苯乙烯-丁二烯共聚物的1,4-順式-、1,4-反式-與1,2-聚二烯的含量之間的比率係由IR、¹H-NMR-與¹³C-NMR-分光術(Bruker Analytic GmbH的NMR Avance 400裝置(¹H = 400 MHz; ¹³C = 100 MHz))來決定。共軛二烯烴部分內的乙烯基含量係額外地由IR吸收光譜(莫雷洛(Morello)方法，Bruker Analytic¹ GmbH的IFS 66 FT-IR光譜儀)來決定。IR樣本係使用CS₂作為潤脹劑予以製備。

結合的苯乙烯含量：一校正曲線係藉由IR吸收光譜(IR (Bruker Analytik GmbH的IFS 66 FT-IR光譜儀)來製備。IR

樣本係使用CS₂作為潤脹劑予以製備。)。關於苯乙烯-丁二烯共聚物中之結合的苯乙烯之IR測定觀察到4個帶：a)於966 cm⁻¹之反式-1.4-聚丁二烯單元的帶，b)於730 cm⁻¹之順式-1.4-聚丁二烯單元的帶，c)於910 cm⁻¹之1.2-聚丁二烯單元的帶以及於700 cm⁻¹之結合的苯乙烯(苯乙烯芳香族鍵)的帶。帶的高度係依據適當的消光係數予以賦範以及總結成總計100%。規訓(normation)係經由¹H-與¹³C-NMR進行。苯乙烯含量任擇地由NMR技術(NMR (Bruker Analytik GmbH的Avance 400裝置(¹H = 400 MHz；¹³C = 100 MHz)))來決定。

芳香族乙烯基含量以及(as well as the)係由NMR技術(NMR (Bruker Analytik GmbH的Avance 400裝置(¹H = 400 MHz；¹³C = 100 MHz)；))來決定。

1D NMR光譜係於一BRUKER Avance 200 NMR光譜儀(BRUKER BioSpin GmbH)，使用一“5 mm 雙重偵測探針”予以收集。場均勻度係藉由最大化氬鎖定訊號而予以最佳化。樣本係藉由最佳化氬鎖定訊號而予以勻場。樣本係於室溫下進行(298 K)。使用下列的氬化溶劑：C₆D₆(¹H為7.15 ppm；¹³C為128.02 ppm)，CDCl₃(¹H為7.24 ppm；¹³C為77.03 ppm)，d₈-THF(1.73，¹H為3.58 ppm；¹³C為25.35 ppm)，氬化溶劑之剩餘的質子的訊號係各自使用作為一內部的參考。

關於光譜處理，使用BRUKER 1D WINNMR 軟體(版本6.0)。所形成的光譜之定相、基線校正與光譜整合係以手動

模式進行。關於獲取參數，見表1。

表1：使用BRUKER標準脈衝序列之1D-NMR獲取參數

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
觀察頻率	200.130 MHz	50,323 MHz
頻譜寬度	4139.073 Hz	12562.814
BRUKER脈衝程式	Zg30	Zgpg30
脈衝角度	30°	30°
弛豫延遲	1.0 s	2.0 s
FT之資料點的數目	32 K	32 K
譜線增寬	0.5 Hz	1 Hz
累積掃描的數目	64	> 1000

2D Inadequate (稀核雙量子轉移；C原子的分配經由鄰接的偶合 ^{13}C -核之偵測)NMR實驗係使用裝備有一5 mm BBO偵測探針之500 MHz UNITY NMR光譜儀(VARIAN)予以執行。樣本的飽和溶液係於300 K予以測量)。光譜處理係用VNMR1軟體來幫助完成。關於獲取參數見表2。

表2：使用VARIAN標準脈衝序列之2D-NMR獲取參數

	2D INADEQUATE
觀察頻率	125.681 MHz
Varian脈衝序列	inadqt
頻譜寬度F2 x F1	25039.1 Hz x 50078.2 Hz
弛豫延遲	2.0 s
資料矩陣F2 x F1	8K x 1K
每增量掃描的數目	384
增量的數目	128
$^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$	40 Hz

GPC-方法：SEC用分佈狹窄的聚苯乙烯標準品來校正。

樣本的製備：

a1)無油的聚合物樣本：大約“9-11 mg”乾燥的聚合物樣本(濕氣含量 $< 0.6\%$)係溶解於10 mL四氫呋喃中，使用一個10 mL大小的棕色小玻璃瓶。該聚合物係藉由以200 u/min搖動小玻璃瓶歷時20 min予以溶解。

a2)含有油的聚合物樣本：大約“12-14 mg”乾燥的聚合物樣本(濕氣含量 $< 0.6\%$)係溶解於10 mL四氫呋喃中，使用一個10 mL大小的棕色小玻璃瓶。該聚合物係藉由以200 u/min搖動小玻璃瓶歷時20 min予以溶解。

b)聚合物溶液係使用一0.45 μm 拋棄式過濾器而轉移至“2 ml的小玻璃瓶”內。將“2 ml的小玻璃瓶”放置於一取樣器上用於GPC-分析。洗提率：1.00 mL/min。注射體積：100.00 μm (GPC-方法 B 50.00 μm)。

測量係在40°C於THF中執行。儀器：Agilent 系列1100/1200；模組配置：Iso泵，自動取樣器，恆溫器，VW-偵測器，RI-偵測器，除氣器；管柱PL混合的B/HP混合的B。

於各個GPC裝置中使用以連接模式之3個管柱。各個管柱的長度：300 mm；管柱類型：79911 GP- MXB，Plgel 10 μm 混合的-B GPC/SEC 管柱，Fa. Agilent Technologies (eigentlicher Hersteller ist auch Polymer Laboratories)

GPC標準：EasiCal PS-1 聚苯乙烯標準品，刮勺A + B

苯乙烯標準品製造商：

Polymer Laboratories

Polymer Laboratories

Now entity of Varian, Inc.

Varian Deutschland GmbH

Website: <http://www.polymerlabs.com>

多分散性(M_w/M_n)係使用作為分子量分布寬度度量法。 M_w 與 M_n (重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n))的計算，係根據2個程序的一者。

M_p1 、 M_p2 、 M_p3 各別地對應於測量到的在GPC曲線的第一個、第二個或第三個峰(最大峰)分子量[第一個峰 M_p1 (最小的分子量)係座落於曲線的右側，以及最後一個峰(最高的分子量)係座落於曲線的左側]。最大峰分子量係意指於最大峰強度的位置之峰的分子量。 M_p2 與 M_p3 為偶合至一個巨分子的二個聚合物鏈與三個聚合物鏈。 M_p1 為一聚合物鏈(基礎分子量-沒有偶合2個或更多個聚合物鏈至一個巨分子)。

總偶合速率代表了相關於總聚合物重量的偶合的聚合物之重量分率的總和，總聚合物重量包括全部偶合的聚合物與未偶合的聚合物之重量分率的總和。總偶合速率係如以下顯示的來計算。

$CR(\text{總計}) = (\sum \text{全部的偶合的峰之面積分數} [\text{具有最大值 } M_p2 \text{ 之峰至具有最高索引峰的最大值之峰}]) / (\sum \text{全部的峰之面積分數} [\text{具有最大值 } M_p1 \text{ 之峰至具有最高索引峰的最大值之峰}])$ 。

個別的偶合速率(諸如，2個聚合物臂偶合的對應於具有峰最大值 M_p2 之峰)係如以下描述的來計算：

$CR(2\text{臂}) = (\text{具有峰最大值 } M_p2 \text{ 之峰的面積分數}) / (\sum \text{全部的峰之面積分數} [\text{具有峰最大值 } M_p1 \text{ 之峰至具有最高索引峰的最大值之峰}])$ 。

GC-MS研究

表3：GC-MS測定之條件/參數

GC 6890 配合質量選擇性檢出器 MSD 5975			
質譜條件		GC 條件	
質譜儀	MSD 5975	氣相層析儀	HP 6890 GC
游離化模式：	電子衝擊	管柱：	30m X 0.25mm X 0.25 μ m，HP 5 MS
電子伏特：	70V	烘箱程式：	50°C (2 min) 15°K/min 高至 320°C (5 min)
發射電流：	35 mA	載體氣體：	氮，恒流，1 ml/ min
掃描範圍：	35-450 道耳頓	注射：	分流(分流比：30) 1 μ l
倍增器	950 V	注射器：	270°C
		自動取樣器：	手動注射

橡膠化合物係藉由組合列出如下於表16、表17、表18與表19之中的成分，於一“380 cc班布里混合器(Labstation 350S from Brabender GmbH&Co KG)”中，接著2階段混合方法，予以製備。第1階段-混合全部的組分在一起，除了硫化包裝的組分之外，以形成第1階段配方。第2階段-將硫化包裝的組分混合至第1階段配方之內以形成第2階段的配方。

慕尼黏度係依據ASTM D 1646 (2004)，伴隨1分鐘的預熱時間及4分鐘的轉子操作時間，於100°C [ML1+4(100°C)]的溫度，於來自Alpha Technologies UK之MV 2000E上來測量。橡膠慕尼黏度測量係於乾的(無溶劑)未加工的聚合物(未硫化的橡膠)上來執行。化合物慕尼(Moony)黏度係於依據表14與15所製備的一未固化的(未硫化的)第2階段聚合物化合物樣本上來測量。化合物慕尼值係表列於表20與24之內。

未硫化的，流變的性質之測量係依據ASTM D 5289-95

(再許可的2001)所執行，使用無轉子剪切流變儀(來自Alpha Technologies UK之MDR 2000 E)以測量焦化時間(TS)與固化時間(TC)。流變儀測量係執行在固定溫度160°C於一未硫化的第二階段的聚合物配方，依據表20與24。聚合物樣本的量為大約4.5 g。樣本形狀與形狀製備係被標準化，以及藉由測量裝置(來自Alpha Technologies UK之MDR 2000 E)予以定義。

“TC 50”與“TC 90”為需要達到硫化反應之50%與90%的轉化之各別的時間。扭矩係測量為反應時間的函數。硫化轉化係從所產生的扭矩相對時間曲線自動地計算出。“TS 1”與“TS 2”為在硫化的整個期間需要增加扭矩高於各別的扭矩最小值(ML)“1 dNm”與“2 dNm”之各別的時間。

抗拉強度、斷裂伸長度，與模數於300%伸長度(模數300)係依據ASTM D 412-98A(再許可的2002)，使用一啞鈴，模C測試件(dumbbell, die C test pieces)於Zwick Z010上測量。於標準化的啞鈴模C測試件之中，使用“2 mm厚”的該等。抗拉強度測量係於室溫下，於依據表21及25所製備的一固化的(經硫化的)第二個階段的聚合物樣本上來執行。

第2階段的配方係於160°C在16-25分鐘之內予以硫化至TC 95(95%硫化轉化)(見表20與24中之固化數據)。

生熱性係依據ASTM D 623，方法A，於一Doli 'Goodrich'-撓曲計上來測量。生熱性測量係於依據表20與24之一經硫化之第二個階段的聚合物樣本上來執行。第2階段的配方係於160°C予以硫化至TC 95 (95%硫化轉化)(見表20

與24中之固化數據)。

於60°C之Tan δ 及於0°C之Tan δ ，以及於-10°C之Tan δ 測量，係執行於一圓柱形樣本上，使用一動態機械熱光譜儀“Eplexor 150N”，由Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (德國)所製造的，藉由施加0.2%的壓縮動態應變，以2 Hz的頻率，於各自的溫度下。於溫度60°C的指數越小，滾動阻力為較低的(較低的=較好的)。Tan δ (0°C)係被予以的之使用相同的設備及負載條件於0°C下測量。於此溫度下的指數越大，抗濕滑性較好(較高的= 較好的)。於60°C之Tan δ 及於0°C之Tan δ ，以及於-10°C之Tan δ 係被決定(見表21及25)。第2階段的配方係於160°C予以硫化至TC 95 (95%硫化轉化)(見表20與24中之固化數據)。該方法導致形成“60 mm直徑”及“10 mm高”之視覺上“無氣泡”，均質固化的橡膠圓盤。將一樣本由前述的盤鑽出，以及具有“10 mm直徑”及“10 mm高”之尺寸。

DIN磨耗係依據DIN 53516 (1987-06-01)來測量。指數越大，耐磨性為較低的(較低的=較好的)。磨耗性測量係執行於依據表20與24之一經硫化，第二階段的聚合物配方上。第2階段的配方係於160°C予以硫化至TC 95 (95%硫化轉化)(見表20與24中之固化數據)。

一般而言，斷裂伸長度、抗拉強度、模數300，以及Tan δ 於0°C的值更高，樣本性能較佳；而Tan δ 於60°C(生熱性，和磨耗性)較低，樣本性能較佳。較佳地“TS 1”為>1.5分鐘，“TS 2”為> 2.5分鐘，TC 50為3至8分鐘，以及TC 90為8至19

分鐘。

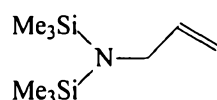
修飾劑製備：11種胺聚合化起始劑前驅物化合物、3種胺聚合化起始劑化合物、3種偶合劑(包括1種偶合修飾劑)，以及3種鏈末端修飾劑，係各自來製備作為一實例。結構式及製備的方法(或獲得的來源)係提供如下。胺聚合化起始劑化合物、偶合修飾劑，以及鏈末端修飾劑之組合使用，係代表本發明，而於起始劑化合物的陰離子部分缺少極性雜原子之起始劑化合物(例如烷基鋰起始劑化合物，諸如，正丁基鋰)、偶合劑以及鏈末端修飾劑之組合使用，係用於比較性目的。

胺聚合化起始劑前驅物化合物的製備

用於合成三級烯丙胺之一般程序

將二級胺，和三乙胺，以及200 ml的環己烷裝入一個“500 ml”3頸燒瓶，裝備有一回流冷凝器與一磁性攪拌器。逐滴地添加稍微過量的溴化烯丙基，同時將反應混合物於室溫下攪拌。將該反應混合物於室溫下予以攪拌過夜。有機相係從黏的不溶性油予以移除，代表了實質溴化三乙基銨， Et_3NHBr 。隨後，溶劑係予以蒸餾去除。未加工的產物係藉由蒸餾予以純化。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P1係由以下的式P1所表示，以及係製備如下：

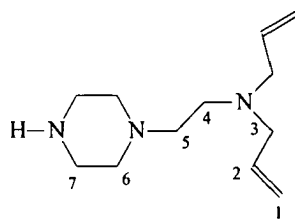


(式 P1)。

將100 mL四氫呋喃且伴隨0.1 mol雙(三甲基矽基)胺基

鉀裝入一個“250 mL”希萊克(Schlenk)燒瓶。逐滴地添加稍微過量的溴化烯丙基(0.11 mol)，同時將反應混合物於室溫下攪拌。將該反應混合物於室溫下予以攪拌過夜。四氫呋喃溶劑係於減壓下移除，以及粗產物係於戊烷溶劑中稀釋。戊烷溶液係予以過濾以移除溴化鉀。接而戊烷溶劑係於減壓下移除。全部的揮發性反應組份係於30°C的溫度下於減壓(10毫巴)下移除。化合物的沸點P1：72°C/15托；經單離的產量：68%；依據GC之純度：92%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P2係由以下的式P2所表示。



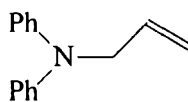
(式 P2)。

1-[2-二烯丙基胺基]-乙基]-哌啶 P2係由Aldrich購得。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3): H-1, 5.66 – 5.86 ppm (ddt, 4H); H-2, 5.02 – 5.12 ppm (dd, 2H); H-3, 3.01, 3.04 ppm (d, 4H); H-4, H-5 2.77 – 2.81 ppm (t, 4H); H-2, H-1 2.33 – 2.56 ppm (m, 8H); -NH, 1.45 ppm (s, 1H)。

GCMS (EI, 70 eV): 1峰於7.65 min, $M = 209$ g/mol。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P3係由以下的式P3所表示，以及係製備如下：

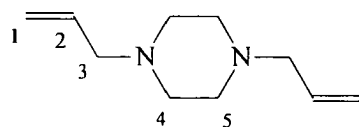


(式 P3)。

合成係依據以上所說明之用於製備三級烯丙胺之一般程序來執行。使用下列數量的試劑：0.2264 mol 二苯胺、0.2264 mol 三乙胺，及 0.2311 mol 溴化烯丙基。溴化三乙基銨從溶液分離如同褐色的油於 10 分鐘之內。溶液係藉由傾析予以分離。溶劑係於真空下移除。將獲得的粗產物溶解於 50 ml 的戊烷之內，以及於 -35°C 儲存過夜，俾以移除大約“16 g”之未反應的二苯胺之較多的結晶雜質(33%)。未加工的產物係於減壓 1.5 毫巴下蒸餾。化合物 P3 係於 118 至 119°C 的溫度，以及於 1.5 毫巴的壓力下予以單離。獲得無色透明液體。產量：24.0 g，50%。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C , CDCl_3) δ 7.18-7.28 (m, 4H, Ph 的 m-H), 6.98-7.05 (m, 4H, Ph 的 o-H), 6.86-6.96 (m, 2H, Ph 的 p-H), 5.91 (ddt, 1H, $J_1=17.18$ Hz, $J_2=10.10$ Hz, $J_3=4.80$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.25 (dd, 1H, $J_1=17.18$ Hz, $J_2=1.52$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.14 (dd, 1H, $J_1=10.10$ Hz, $J_2=1.52$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.33 (d, 2H, $J=4.80$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); ^{13}C (50 MHz, 23°C , CDCl_3) δ 147.77 (Ph 的 Cq), 134.20 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 129.12 (Ph 的 m-C), 121.19 (Ph 的 p-C), 120.65 (Ph 的 o-C), 116.31 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 54.66 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。GCMS (EI, 70 eV): 1 峰於 14.62 min, 209 [M+] 100%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物 P4 係由以下的式 P4 所表示：



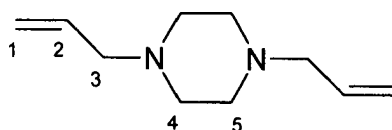
(式 P4)。

用於製備 1,4-二烯丙基哌啶(1,4-diallylpiperazine)P4 的程序：反應係於裝備有回流冷凝器與磁性攪拌器之 500 ml 燒瓶中進行。哌啶的二級胺基之去質子化係使用三乙胺予以執行。反應物哌啶與三乙胺係於 RT(室溫)下溶解於 250 ml 的環己烷之中。於下列中，用一注射器逐滴地添加溴化烯丙基，以及將配方予以攪拌過夜。可以觀察到一白色蠟狀沉澱或一不溶性褐色的油。有機相係從不溶的餾份及溶劑予以傾析，以及過量的製劑，像是溴化烯丙基與三乙胺，係於正常壓力下藉由蒸餾高至 100°C 的溫度予以移除。產物係藉由在 102°C 於 20 毫巴在減壓下從未加工的產物之蒸餾予以純化。詳言之，採用陳述於表 6 之中的製劑的量。

表 6：用於製備化合物 P4 所需要之反應組分的量

哌啶	0.090 mol	(7.733g)
溴化烯丙基	0.226 mol	(27.287 g)
TEA	0.226 mol	(22.823 g)
反應條件	於 RT 過夜	
轉化粗產物 (GCMS, 面積%)	哌啶(無)，烯丙基-哌啶(13.5) 1,4-二烯丙基-哌啶(86.5)	
產量/B.p.：	51%/102°C 於真空中(20毫巴)	

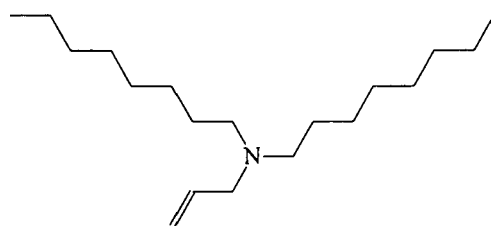
1,4-二烯丙基-哌啶 P4 的 $^1\text{H-NMR}$ NMR 數據：



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3): H-1, 5.65 – 5.85 ppm (ddt, 4H, $J_1 = 17.18$ Hz, $J_2 = 10.11$ Hz, $J_3 = 6.57$ Hz)；

H-2, 4.99 – 5.10 ppm (dd, 2H, $J_1 = 17.18$ Hz, $J_2 = 10.11$ Hz, $J_3 = 6.57$ Hz); H-3, ppm (dd, 4H, $J_1 = 6.57$ Hz); H-4, H-5 2.37 ppm (m, 4H)。GCMS (EI, 70 eV): 1峰於 7.65 min, $M = 166.27$ g/mol。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P5係由以下的式P5所表示, 以及係製備如下:



(式 P5)。

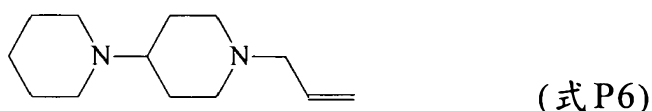
合成係依據以上所說明之用於製備三級烯丙胺之一般程序來執行。使用下列數量的試劑: 0.1037 mol 二正辛胺、0.1037 mol 三乙胺及 0.1155 mol 溴化烯丙基。在 24 小時之後, 溴化三乙基銨從溶液分離如同大的白色結晶質沉澱。該溶液係藉由過濾予以分離。繼而, 溶劑係於真空下移除。未加工的產物係於減壓下 (1.5 毫巴) 予以蒸餾。化合物 P5 係於 1.5 毫巴在 130 - 132°C 的溫度下予以單離。獲得無色透明液體。產量: 16.2 g, 57%。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3) δ 5.83 (ddt, 1H, $J_1 = 17.18$ Hz, $J_2 = 10.10$ Hz, $J_3 = 6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.12 (dd, 1H, $J_1 = 17.18$ Hz, $J_2 = 2.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05 (dd, 1H, $J_1 = 10.10$ Hz, $J_2 = 2.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.04 (d, 2H, $J = 6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.36 (t, 4H, $J = 7.08$ Hz, $\text{AllN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$), 1.32-1.50 (m,

4H , $\text{AllN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$, 1.24 (br. s , 20H , $\text{AllN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$, 0.85 (t , 6H , $J=6.82$ Hz , $\text{AllN}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2$)。

GCMS (EI , 70 eV) : 1峰於13.57 min , 281 $[\text{M}^+]$ 3% , 182 $[\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}]$ 100%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P6係由以下的式P6所表示 , 以及係製備如下 :

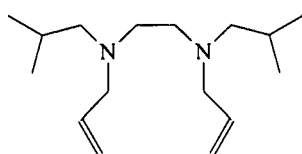


合成係依據以上所說明之用於製備三級烯丙胺之一般程序來執行。使用下列數量的試劑 : 0.0600 mol 4-哌啶基哌啶、0.0600 mol 三乙胺及 0.0693 mol 溴化烯丙基。溴化三乙基銨從溶液分離如同大的白色結晶質沉澱於1小時之內。該溶液係藉由過濾予以分離。接而於真空下移除溶劑。將獲得的粗產物溶解於15 ml 的戊烷之內 , 以及於 -35°C 儲存過夜 , 俾以移除4-哌啶基哌啶之較少的結晶雜質。未加工的產物係接而於減壓下(2.4毫巴)予以蒸餾。化合物P6係於99至 101°C /2.4毫巴予以單離 , 如無色透明液體 , 其於靜置狀態變成黃色。產量 : 7.5 g , 60%。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , 23°C , CDCl_3) δ 5.83 (ddt , 1H , $J_1=17.18$ Hz , $J_2=10.10$ Hz , $J_3=6.57$ Hz , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) , 5.12 (dd , 1H , $J_1=17.18$ Hz , $J_2=2.02$ Hz , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) , 5.08 (dd , 1H , $J_1=10.10$ Hz , $J_2=2.02$ Hz , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) , 2.89-3.04 (m , 2H , $\text{AllN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$) , 2.92 (d , 2H ,

$J=6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.42-2.49 (m, 4H, $\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 2.14-2.32 (m, 1H, $\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$) 1.78-1.93 (m, 2H, $\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$), 1.62-1.78 (m, 2H, $\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$), 1.46-1.61 (m, 2+4H, $\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$ 與 $\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.31-1.46 (m, 2H, $\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); ^{13}C DEPT (50 MHz, 23°C , CDCl_3) δ 135.46 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 117.54 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 62.78 ($\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$), 61.82 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 53.48 ($\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$), 50.04 ($\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 27.57 ($\text{AlIN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHN}$), 26.42 ($\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 24.80 ($\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$)。GCMS (EI, 70 eV): 1峰於13.66 min, 208 $[\text{M}^+]$ 20%, 123 $[\text{M}^+-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}]$ 100%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P7係由以下的式P7所表示，以及係製備如下：

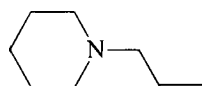


(式 P7)。

將250 mL希萊克燒瓶的內含物，其含有由0.43 mol烯丙基異丙胺與0.43 mol正丁基鋰(15 wt%於正己烷中)於125 mL四氫呋喃中所作成之0.43 mol鋰烯丙基(異丙基)醯胺，於室溫下逐滴地添加至放置於第2個希萊克燒瓶內的1,2-二氯乙烷(0.210莫耳)於25 mL四氫呋喃中。將反應混合物於室溫下攪拌過夜。繼而，將50 mL水添加至THF溶液。所形成的混合物係使用二乙基醚予以萃取。將二乙基醚部分組合，

以及使用硫酸鈉予以乾燥，予以過濾以及於減壓下移除二乙基醚。全部的揮發性反應組份係在30°C的溫度於減壓(10毫巴)下移除。化合物P7係藉由蒸餾予以純化。P7之經單離的產量：52%；依據GC之純度89%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P8係由以下的式P8所表示，以及係製備如下：

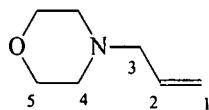


(式 P8)。

合成係依據以上所說明之用於製備三級烯丙胺之一般程序來執行。使用下列數量的試劑：0.2022 mol吡啶、0.2022 mol三乙胺及0.2082 mol溴化烯丙基。溴化三乙基銨從溶液分離如同大的白色結晶質沉澱於30分鐘之內。該溶液係藉由過濾予以分離。繼而，於正常壓力下移除溶劑(1巴)。未加工的產物係於正常壓力下藉由蒸餾予以純化，以及P8係於149至150°C的沸點予以單離。獲得無色透明液體。產量：15.0 g，60%。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3) δ 5.83 (ddt, 1H, $J_1=17.18$ Hz, $J_2=10.10$ Hz, $J_3=6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.10 (dd, 1H, $J_1=17.18$ Hz, $J_2=2.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.06 (dd, 1H, $J_1=10.10$ Hz, $J_2=2.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.90 (d, 2H, $J=6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.29-2.34 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.48-1.59 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) 1.31-1.44 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}$)。GCMS (EI, 70 eV)：1峰於6.54 min, 124 $[\text{M}^+]$ 85%, 98 $[\text{M}^+-\text{CH}_2=\text{CH}]$ 100%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P9，4-烯丙基-嗎福啉，係由以下的式P9所表示：



(式 P9)。

用於製備4-烯丙基-嗎福啉P9之程序：反應係於裝備有回流冷凝器與磁性攪拌器之500 ml燒瓶中進行。嗎福啉的二級胺基之去質子化係藉由使用三乙胺予以執行。反應物嗎福啉與三乙胺係於RT下溶解於“250 ml的環己烷”之中。用一注射器逐滴地添加溴化烯丙基，以及將配方予以攪拌過夜。反應在導入期的整個期間顯示出放熱的特質，以及可以觀察到一白色蠟狀沉澱，或一不溶性褐色的油。有機相係從不溶的餾份，及溶劑予以傾析，以及過量的製劑，像是溴化烯丙基與三乙胺，係藉由蒸餾，於正常壓力下，以及高至100°C的溫度，或是於真空下予以移除。產物係藉由於正常壓力下，或是於真空下從未加工的產物之蒸餾予以純化。使用如陳述於表7之中的量之反應組份。

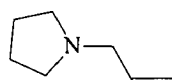
表7：使用於製備化合物P9的反應組分

嗎福啉	0.157 mol	(13.699 g)
溴化烯丙基	0.165 mol	(19.975 g)
TEA	0.165 mol	(16.707 g)
反應條件	於 RT 過夜	
轉化粗產物 (GCMS, 面積%)	嗎福啉(1.7), N-烯丙基-嗎福啉(95.5)	
產量	41 %	8.2 g

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3): H-1, 5.66 – 5.86 ppm (ddt, 4H, $J_1 = 16.67 \text{ Hz}$, $J_2 = 10.11 \text{ Hz}$, $J_3 = 6.57 \text{ Hz}$); H-2,

5.05 – 5.15 ppm (dd, 2H, $J_1 = 16.67$ Hz, $J_2 = 10.11$ Hz, $J_3 = 6.57$ Hz); H-3, ppm (d, 4H, $J_3 = 6.57$ Hz); H-4, ppm (dt, 4H, $J_1 = 9.10$ Hz); H-5, ppm (dt, 4H, $J_1 = 9.10$ Hz)。GCMS (EI, 70 eV): 1峰於5.29 min, $M = 127.19$ g/mol。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P10係由以下的式P10所表示, 以及係製備如下:

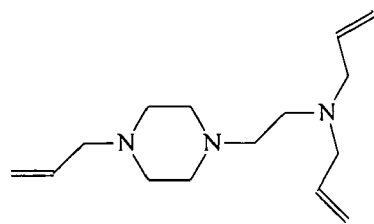


(式 P10)。

合成係依據以上所說明之用於製備三級烯丙胺之一般程序來執行。使用下列數量的試劑: 吡咯啉0.2396 mol、三乙胺0.2396 mol及溴化烯丙基 0.2500 mol。溴化三乙基銨從溶液分離如同褐色的油。該溶液係藉由傾析予以分離, 以及於正常壓力(1巴)下移除溶劑。未加工的產物係於正常壓力下藉由蒸餾予以純化, 以及化合物P10係於120至122°C的沸點予以單離。產量: 13.6 g, 51%。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 23°C, CDCl_3) δ 5.88 (ddt, 1H, $J_1 = 17.18$ Hz, $J_2 = 10.10$ Hz, $J_3 = 6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.13 (dd, 1H, $J_1 = 17.18$ Hz, $J_2 = 2.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.03 (dd, 1H, $J_1 = 10.10$ Hz, $J_2 = 2.02$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.05 (d, 2H, $J = 6.57$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.41-2.48 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 1.70-1.76 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$)。GCMS (EI, 70 eV): 1峰於4.71 min, 110 $[\text{M}^+]$ 100%。

胺聚合化起始劑前驅物化合物P11係由以下的式P11所表示, 以及係製備如下。



(式 P11)

將製劑1-(2-胺基乙基)-哌啶溶解於甲醇/NaOMe溶液之中，以及緩慢地添加溴化烯丙基。溶劑係藉由蒸餾予以移除，以及未加工的產物係用環己烷予以萃取。環己烷溶劑係在完成萃取之後，於提高的溫度在正常壓力(1巴)下予以蒸餾去除。獲得褐色透明液體。

表8：使用於製備化合物P11的反應組分

1-(2-胺基乙基)-哌啶	0.090 mol	(7.733 g)
NaOMe	0.226 mol	(27.287 g)
溴化烯丙基	0.226 mol	(22.823 g)
反應條件	於RT過夜	
含有75%的化合物P11依據GCMS， (面積%)，之未加工的產物的產量		16.3 g

GCMS (EI, 70 eV): 1峰於12.04 min, $M = 249$ g/mol ($C_{15}H_{27}N_3$)。

起始劑化合物

由Aldrich購得之為配於環己烷內之20 wt%溶液之正丁基鋰(n-Buyllithium)係代表“起始劑I1”。

胺聚合化起始劑化合物之製備

胺聚合化起始劑化合物I2的製備

N-烯丙基雙(三甲基矽基)胺P1與n-BuLi/TMEDA的反應

反應係於鈍氣氛圍下執行。乾燥的n-BuLi (0.046 g/0.72 mmole; 己烷溶劑係於低壓下移除)係與包含於0.6 ml

的C₆D₆之內的0.084 g (0.73 mmol)的TMEDA混合。接而於室溫下添加0.147 g (0.73 mmol)的N-烯丙基雙(三甲基矽基)胺P1。在完成以上說明的製備程序的10分鐘之後執行的¹H-NMR光譜中可以觀察到沒有正丁基鋰。另一個反應係執行於50°C的反應溫度下，使用完全相同的化合物的量，亦導致完全相同的反應產物。並且，於此沒有任何正丁基鋰可以藉由NMR分光術偵測到。因此，胺聚合化起始劑化合物I2的形成發生非常地快且份量充足，在廣泛的反應溫度範圍。

胺聚合化起始劑化合物I3之製備與NMR研究

N-烯丙基吡咯啉P10與n-BuLi/TMEDA的反應

反應係於鈍氣氛圍下執行。乾燥的n-BuLi (0.050 g (0.78 mmol)；己烷溶劑係於低壓下移除)係與包含於0.6 ml的C₆D₆之內的0.081 g (0.70 mmol)TMEDA混合。接而於室溫下添加0.078 g(0.70 mmol)的N-烯丙基吡咯啉P10。在完成製備程序的10分鐘之後執行的¹H-NMR光譜中顯示出烯丙基鋰鹽之100%的形成，加成以(adduct with)TMEDA。

¹H-NMR (200 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 6.27 (td, 1H, J₁=11.37 Hz, J₂=5.56 Hz, CHLi-CH=CH₂), 4.22 (d, 1H, J=5.56 Hz, CHLi-CH=CH₂), 2.73-2.83 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂), 2.00 (s, 12H, TMEDA的NMe₂), 1.98 (s, 4H, TMEDA的NCH₂), 1.90 (d, 2H, J=11.37 Hz, CHLi-CH=CH₂), 1.60-1.70 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂); ¹³C (50 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 133.67 (CHLi-CH=CH₂), 96.54

(CHLi-CH=CH₂) , 56.92 (TMEDA 的 NCH₂) , 54.24 (N(CH₂CH₂)₂) , 52.40 (CHLi-CH=CH₂) , 46.09 (TMEDA 的 NMe₂) , 24.23 (N(CH₂CH₂)₂) 。

胺聚合化起始劑化合物I4之製備與NMR研究

二苯烯丙胺P3與n-BuLi/TMEDA的反應

反應係於鈍氣氛圍下執行。乾燥的 n-BuLi (0.050 g (0.78 mmol) ; 己烷溶劑係於低壓下移除) 係與包含於 0.6 ml 的 C₆D₆ 內的 0.081 g (0.70 mmol) 的 TMEDA 混合。接而於室溫下添加 0.150 g (0.70 mmol) 的二苯烯丙胺 P3 。

在完成製備程序的 10 分鐘之後執行的 ¹H-NMR 光譜中顯示出烯丙基鋰鹽之 90% 的形成，加成以 TMEDA。當最終的反應混合物被加溫高至 55°C，歷時 1 小時時，依據第二 ¹H-NMR 測量，轉化位準維持在 90%。

¹H-NMR (200 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 7.39-7.45 (m, 4H, Ph 的 o-H), 7.09-7.18 (m, 4H, Ph 的 m-H), 6.72-6.81 (m, 2H, Ph 的 p-H), 6.21 (dd, 1H, J₁=12.12 Hz, J₂=5.81 Hz, CHLi-CH=CH₂), 4.58 (d, 1H, J=5.81 Hz, CHLi-CH=CH₂), 1.92 (d, 2H, J=12.12 Hz, CHLi-CH=CH₂), 1.77 (s, 12H, TMEDA 的 NMe₂), 1.70 (s, 4H, TMEDA 的 NCH₂) ; ¹³C (50 MHz, 23°C, C₆D₆) δ 148.61, 128.87, 121.07, 120.15 (芳香族碳), 133.44 (CHLi-CH=CH₂), 87.41 (CHLi-CH=CH₂), 56.65 (TMEDA 的 NCH₂), 45.85 (TMEDA 的 NMe₂), 31.90 (CHLi-CH=CH₂) 。

偶合修飾劑

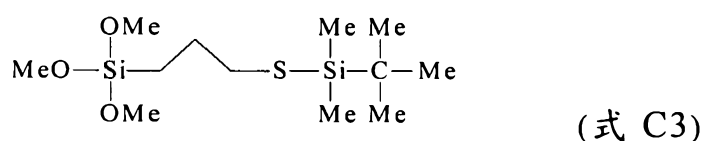
偶合劑C1係由式C1表示。四氯化錫(C1)係由Aldrich購得。



偶合劑C2係由式C2表示。四氯化矽(C2)係由Aldrich購得。



偶合劑C3係由式C3表示，以及係製備如下。



製備途徑1 (C3)：

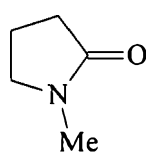
將25 ml四氫呋喃(THF)、79.5 mg (10 mmol)氫化鋰，以及隨後，來自Cromton GmbH 的1.80 g (10 mmol) γ 氫硫基丙基三甲氧基矽烷[Silquest A-189]裝入100 mL希萊克燒瓶。將反應混合物於室溫下攪拌歷時24小時，以及於50°C歷時另外的2小時。接而，將第三丁基二甲基氯矽烷(1.51 g (10 mmol))溶解於10 g THF中，以及接而將所形成的溶液逐滴地添加至希萊克燒瓶。氫化鋰沉澱。將懸浮液於室溫下攪拌歷時24小時，以及於50°C歷時另外的2小時。THF溶劑係於真空下移除。接而添加環己烷(30 ml)。白色沉澱隨後藉由過濾予以分離。環己烷溶劑係於真空下(於減壓下)移除。所形成的無色液體溶液證實為每GC 99%純的，以及因而不需任何進一步的純化。獲得2.9 g (9.2 mmol)的修飾偶合劑1的產量。

任擇的製備途徑2(C3)：

將來自Cromton GmbH之1.80 g (10 mmol) γ 氫硫基丙基三甲氧基矽烷[Silquest A-189]、25 ml四氫呋喃(THF)，以及隨後，溶解於10 mL THF中之0.594 g (11 mmol)甲醇鈉(NaOMe)裝入100 mL希萊克燒瓶。將反應混合物於室溫下攪拌歷時18小時。繼而，將第三丁基二甲基氯矽烷(1.51 g (10 mmol))溶解於10 g THF中，且所形成的溶液接而逐滴地添加至希萊克燒瓶。氯化鈉沉澱。將懸浮液於室溫下攪拌歷時24小時，以及於50°C歷時另外的2小時。THF溶劑係於真空下移除。接而添加環己烷(30 ml)。白色沉澱隨後藉由過濾予以分離。環己烷溶劑係於真空下(於減壓下)移除。所形成的無色液體溶液證實為每GC 89%純的。進一步純化在於分次蒸餾，以及獲得2.2 g (7.2 mmol)的修飾偶合劑C3的產量。

鏈末端修飾劑

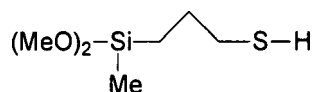
鏈末端修飾劑E1係由式E1表示



(式 E1)

N-甲基吡咯酮(N-methylpyrrolidinon)係由Aldrich購得。

鏈末端修飾劑E2係由以下的式E2表示，以及係由Aldrich購得。



(式 E2)。

1,3-丁二烯之同元聚合作用

A) 胺聚合化起始劑化合物的製備

製備胺聚合化起始劑化合物，從胺聚合化起始劑前驅物化合物，的程序供應用於一陰離子1,3-丁二烯聚合作用。

反應係於一乾燥盒子內、於鈍氣氛圍下執行。正丁基鋰(7.76 g (18.19 mmol))，為配於己烷中之15 wt%溶液，係與2.12 g (18.19 mmol)的TMEDA混合。淡黃色溶液接而逐滴地添加至配於5 ml的環己烷中之18.19 mmol的胺聚合化起始劑前驅物化合物(三級烯丙胺)的一溶液。反應溶液轉變成橘色至深紅色。將反應混合物於RT下攪拌歷時1小時，以及接而添加，不需進一步純化，至環己烷內之1,3-丁二烯的一溶液，以開始丁二烯聚合作用。於全部的事例中，形成了低Mw聚丁二烯(Mw~Mn~1000)。

表9：丁二烯聚合作用組份及聚合作用條件

起始劑前趨物	質量 起始劑 前趨物 (g)	個別的量 起始劑 前趨物、 n-BuLi & TMEDA (mmol)	溶解度 胺聚合化起始 劑化合物於環 己烷溶劑中	溶解度 極性起始劑化 合物於溶液中 於氫或氮的氛 圍中於室溫下
N-烯丙基吡咯啉 (pyrrolidine) P8	2.03	18.19	良好	>24 hr's
N-烯丙基哌啶P10	2.28	18.19	良好	>24 hr's
N-烯丙基-4-哌啶基 哌啶P6	3.79	18.19	良好	>24 hr's
二辛基烯丙胺P5	5.12	18.19	良好	>24 hr's
二苯基烯丙胺P3	3.80	18.19	良好	>24 hr's

B) 聚丁二烯低分子量製備

聚合作用係於裝備有恆溫單元、雙重壁、2L玻璃反應器內執行，其在添加環己烷溶劑、胺聚合化起始劑化合物、

1,3-丁二烯單體，以及選擇性地，鏈末端修飾劑之前用氮予以沖洗。環己烷溶劑(400 g)係於環境溫度下被添加至反應器之內。聚合作用反應器繼而調整至55°C的溫度，以及攪拌溶劑。接而將分別製備的胺聚合化起始劑化合物之18.19 mmol的一溶液注射至聚合器皿之內。允許反應器攪拌歷時數分鐘，俾以達到55°C的平均溫度，以及接而添加1,3-丁二烯(10 g)以開始聚合反應。聚合作用係於55°C的溫度執行歷時變動於60與140分鐘間的期間。

關於聚合製程的終止，將聚合物溶液從該聚合器皿移除至一分離的容器內。該聚合物用“0.1 g IRGANOX 1520”予以安定。所形成的聚合物溶液接而係在55°C於真空下乾燥歷時8小時，形成黏的無色至淡褐色油。聚丁二烯係使用¹H-NMR分光術與CI MS予以定特徵。關於聚合作用條件的細節與低分子量聚合物係總結於如下的表中。

表10：聚合作用條件

起始劑	反應時間 (min)	單體轉化 ¹ (wt%)	Avg. mon. 單元	Mw
N-烯丙基吡咯啉(pirrolidine)， 加成以 TMEDA，之 Li 鹽	60	100	11	708
N-烯丙基哌啶，加成以 TMEDA， 之 Li 鹽	60	100	15	937
N-烯丙基-4-哌啶基哌啶， 加成以 TMEDA，之 Li 鹽	77	81	19	1236
二辛基烯丙胺，加成以 TMEDA， 之 Li 鹽	60	100	8	714
二苯基烯丙胺，加成以 TMEDA， 之 Li 鹽	140	33	4	426
N-烯丙基吡咯啉(pirrolidine)， 加成以 TMEDA，之 Li 鹽	60	100	13	1035

¹ 單體轉化係測量為聚合物固體的含量，代表了在移除聚合作用的溶劑及可能可得的揮發性組份之後之聚合物的重量。

使用E1修飾劑的 ω -鏈-末端聚合物修飾反應所衍生的
聚合物結構之說明

丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)之模式反應

A) 正丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的反應產物& H_2O 水解

將50 g環己烷及8.2 mL (8.43 g, 85 mmol) N-甲基吡咯酮(E1)添加至一個100 mL希萊克器皿內。將正丁基鋰(46.9 mmol)於正己烷中之20 wt%溶液(20 mL (15.0 g))放置於一滴液漏斗內且接而於室溫下緩慢地添加至“N-甲基吡咯酮(E1)於環己烷溶液內”。將反應混合物予以攪拌歷時14小時。之後，添加水(1 g (50 mmol))。隨後，溶劑係於真空下小心地予以蒸餾去除。單離出3種產物，第一種係在1.4毫巴於38°C分離出，第二種係在1.4毫巴於95°C分離出，以及第三種係在1.4毫巴於138°C分離出。第一種較少的餾份係識別為N-甲基吡咯酮(E1)。第一種產物(化合物D1)主要包含正丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的單體反應產物(50%依據GC-MS；滯留時間9.02 min)。第三種產物(化合物D2)代表了N-甲基吡咯酮(E1)以及正丁基鋰的二聚合反應產物(50%依據GC-MS，滯留時間15.62 min)。反應產物之分析研究的結果係列出如下。

產物D2係藉由使用製備性GPC而從混合物分離為純淨的化合物。

產物D1：GCMS (EI, 70 eV)：1峰於9.02 min， $M = 139$ g/mol。

產物D2：GCMS (EI, 70 eV)：1峰於15.62 min， $M = 180$

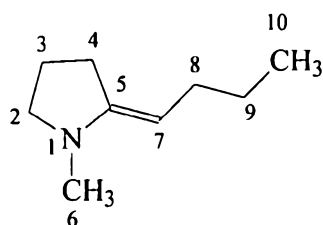
g/mol ;

精確質量：產物D1： $m/z = 139.1345$ Da；產物D2： $m/z = 180.1277$ Da。

(關於來自產物混合物的GC層析圖以及由於製備性GPC[化合物D2]，見第1與3圖；質譜見第4與5圖)

(關於來自產物混合物的GC層析圖以及由於製備性GPC[化合物D1]，見第1圖；質譜見第2與6圖)

化合物D1的 ^1H -與 ^{13}C -NMR研究(亦見第9-12圖)允許結構的分配



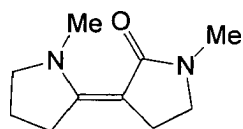
D1

表 11： ^1H -與 ^{13}C -NMR 訊號的分配

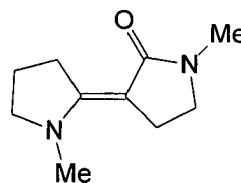
分配	^1H 位移 [ppm]	^{13}C 位移 [ppm]
1	-	-
2	2.94 (dd)	54.60
3	1.78 (m)	21.55
4	2.40 (dd)	27.88
5	-	147,86
6	2.52 (s)	34.67
7	3.92 (dd)	90.55
8	1.90 (m)	30.62
9	1.30 (m)	24.39
10	0.87 (t)	13.72

NMR 研究 (化合物 D2 的 DEPT ^{13}C -NMR 及 2D INADEQATE 見第 7 與 8 圖) 允許分派結構成 2 種異構物 D2a 或

D2b的一者：



D2a



D2b

表 12： ^1H -與 ^{13}C -NMR 訊號分配

分配	^1H 位移 [ppm]	^{13}C 位移 [ppm]
1	-	-
2	3.05-3.25 (m)	45.84
3	2.82 (m)	22.24
4	-	88.72
5	-	171.79
6	2.69 (s)	28.76
7	-	153.46
8	-	-
9	3.05-3.25 (m)	54.60
10	1.74 (m)	20.97
11	3.04 (m)	30.53
12	-	-
13	2.91 (s)	34.63

B) 二級丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的反應產物 & H_2O 水解

將250 g環己烷及5.0 g (50 mmol)N-甲基吡咯酮添加至一個500 mL 希萊克器皿內。將二級丁基鋰於正己烷中(55 mmol)之15 wt%溶液(23.5 g)放置於一滴液漏斗內，且接而於室溫下緩慢地添加至N-甲基吡咯酮(E1)於環己烷溶液內。將反應混合物於室溫下予以攪拌歷時24小時，且於60 °C下額外的1小時。之後，添加水(5 g (278 mmol) H_2O)及100

mL乾THF。隨後，溶劑係於真空下小心地予以蒸餾去除。單離出3種產物，第一種係在1.4毫巴於38℃分離出，第二種係在1.4毫巴於95℃分離出，以及第三種係在1.4毫巴於138℃分離出。第二種餾份係識別為N-甲基吡咯酮(E1)。第一種產物(化合物D1b)主要包含正丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的單體反應產物。第三種產物(化合物D2)代表了N-甲基吡咯酮(E1)與正丁基鋰的二聚合反應產物。反應產物之分析研究的結果係列出如下。

反應產物之分析研究的結果係列出如下。

表13：氣相層析圖中之組分分配

RT (min)	組分	GC (面積%) ¹
6.5	D1b 1c	26,2
6.6	E1	2,6
13.9	D2 2a	47,4

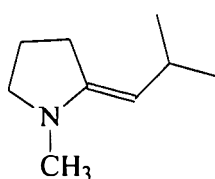
¹排除反應溶劑之全部的組分

產物D1b：GCMS (EI, 70 eV)：1峰於6.5 min，M = 139 g/mol。

產物D2：GCMS (EI, 70 eV)：1峰於13.9 min，M = 180 g/mol；

(來自產物混合物的GC層析圖見附件第13圖；質譜見第14與15圖)。

分析結果支持化合物D1b之下列的結構分配：



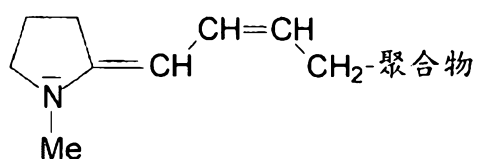
D1b

E1經修飾的低分子量聚丁二烯之製備

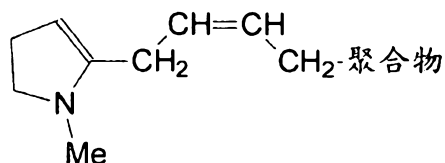
一個2L聚合作用反應器係裝填500 g環己烷、5.2 g (45 mmol) TMEDA以及正丁基鋰(47 mmol)於正己烷中之20 g 的15wt%的溶液。所形成的混合物係於50°C下攪拌歷時0.5 hr。接而10 g (185 mmol)1,4-丁二烯係於10秒之內添加以開始聚合反應。允許聚合作用於50°C之恒定的聚合溫度持續歷時20 min。之後，添加大約9.9 g (100 mmol) N-甲基吡咯酮(E1)，2化學計量當量可與n-BuLi匹敵的。聚合物修飾反應持續歷時1小時。聚合物溶液繼而暴露至甲醇以終止剩餘的活性聚合物鏈。聚合作用的溶劑及全部的揮發物質，包括過多的NMP，接而係於真空下移除。

聚合物係使用 ^1H 與 ^{13}C -NMR分光術方法來研究。 ^{13}C -NMR光譜含有化合物D2所預期之全部的訊號(^{13}C -NMR頻譜見第16圖)。

依據 ^{13}C -NMR-NMR研究，化合物D2為正丁基鋰或二級丁基鋰與E1的反應之一副產物，以及也形成於活性陰離子聚丁二烯鏈與E1的反應之製程中。D2代表了正丁基鋰或二級丁基鋰與E1的反應之一個產物。因而，如果發生活性陰離子聚丁二烯鏈與E1的反應，1:1的反應產物(見以下的結構分配)也會形成。



聚丁二烯異構物1 (PI1)



聚丁二烯異構物2 (PI2)

E1修飾的聚合物之UV活性以及還有經由超共軛的安定性更大程度地支持PI1結構。

因而，從所描述的模式反應之結論由此可轉移至NMP與聚丁二烯基-陰離子或陰離子活性苯乙烯-丁二烯-共聚物鏈的反應。

1,3-丁二烯與苯乙烯的共聚作用(實施例1-33)

共聚合作用係於一雙重壁、20公升的鋼的反應器內執行，其在添加有機溶劑、單體、極性協調劑化合物、起始劑化合物或其他的組分之前首先用氮予以沖洗。聚合作用的反應器係調節至60°C，除非以另外方式陳述。下列的組分係以下列的次序來添加：環己烷溶劑(9000克)；丁二烯單體、苯乙烯單體、四甲基乙二胺(TMEDA)，以及將混合物攪拌歷時1小時，接著滴定以正丁基鋰來移除微量的濕氣或其他的雜質。將胺聚合化起始劑前驅物化合物添加至聚合作用的反應器之內。隨後，添加額外的正丁基鋰，以形成原位胺聚合化起始劑化合物，以及來起始聚合反應。聚合作用係執行歷時80分鐘，不允許聚合溫度超過60°C。之後，添加0.5%的總丁二烯單體量，接著添加偶合劑。將混合物攪拌歷時20分鐘。隨後，添加1.8%的總丁二烯單體量，接著添加鏈末端修飾劑，除非以另外方式陳述。關於聚合製程的終止，將聚合物溶液轉移，在45分鐘之後，至含有100 mL乙醇，1.4 g濃HCl(濃度36%)，和5 g IRGANOX 1520作為聚合物的安定劑之一分離的雙重壁、鋼的反應器內。將此混合物攪拌歷時15分鐘。所形成的聚合物溶液繼而用蒸

氣予以汽提歷時1小時以移除溶劑和其他的揮發物質，且在70°C於一烘箱中乾燥歷時30分鐘，以及繼而額外地歷時1至3天，於室溫下。

所形成的聚合物組成物以及數個其之性質係總結於如下的表14與25中。除非以另外方式陳述，數量係以mmols表達。於完全相同的聚合作用條件(於該相同的聚合作用反應器之內的，於同一天，由相同的操作者)下製備的實施例係標示出鄰接實施例數字之完全相同的字母(諸如，1A，2A)。

以下的表內之破折號“-“的使用指示出沒有添加任何成分。

縮寫字“N.M.”係打算意指沒有作任何測量，或是對應的數據為不可得的。

表14：實施例的組成-用於聚合作用之製劑的量

Ex.	胺聚合化 起始劑前驅 物(P) (mmol)	偶合劑 (mmol)	修飾鏈末端 修飾劑 (mmol)	丁二烯 (mol)	苯乙烯 (mol)	TMEDA (mol)	正丁基鋰(I1) 或 胺起始劑(I2) (mol)
1A	(-) 0	(C1) 0.473	(-) 0	14.57	2.02	10.38	(I2) 3.589
2A	(-) 0	(C1) 0.283	(E1) 3.189	14.65	2.03	6.10	(I1) 3.585
3B	(-) 0	(C1) 0.685	(E1) 7.657	24.40	3.368	15.576	(I1) 9.156
4B	(-) 0	(C1) 0.460	(E1) 5.188	14.57	2.016	10.42	(I2) 10.18
5B	(-) 0	(C1) 0.412	(C2) 5.178	14.34	1.991	9.235	(I2) 10.18
6B	(-) 0	(C1) 0.412	(E2) 5.305	14.44	2.039	8.960	(I2) 10.18
16F	(-) 0	(C1) 0.301	(E1) 3.731	12.97	1.803	8.708	(I1) 5.166
17F	(P4) 2.217	(C1) 0.308	(E1) 3.742	12.90	1.786	8.829	(I1) 4.347
18F	(P2) 2.217	(C1) 0.307	(E1) 5.165	12.90	1.79	8.860	(I1) 6.050
16L	(-) 0	(C1) 0.301	(E1) 3.731	12.97	1.803	8.708	(I1) 5.166
28L	(P10) 4.435	(C1) 0.301	(E1) 5.591	12.87	1.803	8.799	(I1) 4.288
29L	(P8) 4.435	(C1) 0.308	(E1) 3.836	12.90	1.785	8.829	(I1) 4.351
30L	(P5) 4.435	(C1) 0.308	(E1) 3.638	12.90	1.793	8.860	(I1) 4.429
16M	(-) 0	(C1) 0.301	(E1) 3.731	12.97	1.803	8.708	(I1) 5.166
31M	(P6) 4.435	(C1) 0.307	(E1) 3.767	12.90	1.793	8.859	(I1) 4.358
32M	(P9) 2.217	(C1) 0.306	(E1) 3.800	12.90	1.793	8.829	(I1) 4.434

C1 = TTC ... 四氯化錫

C2 = TMS ... 四甲氧矽烷

表 15：聚合物特徵

實施例	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mpl [g/mol]	偶合 速率A [%]	慕尼* 黏性 [MU]	慕尼** 黏性 [MU]	乙烯基 含量B [wt%]	苯乙烯 含量C [wt%]
1A	760950	379558	421166	32.7	125.1	(-)	(-)	(-)
2A	690164	410926	422909	35.8	116.5	(-)	(-)	(-)
3B	404321	256740	270091	25.3	66.6	(-)	62.0	21.0
4B	427694	242501	274389	24.8	65.0	(-)	63.8	20.9
5B	627569	452284	275192	27.45	95.3	(-)	62.7	21.4
6B	426100	306953	275660	28.06	49.8	(-)	62.1	21.6
16F	453910	282113	296361	27.2	83.7/ 78.3	(-)	63.0	21.1
17F	473091	301871	306955	27.1	73.9	(-)	61.3	21.5
18F	480030	240991	301100	28.7	69.6	(-)	62.4	21.3
16L	453910	282113	296361	27.2	83.7/ 78.3	(-)	63.0	21.1
28L	425329	262953	288837	24.7	61.1	(-)	62.7	21.3
29L	456137	285678	300250	26.2	68.0	(-)	62.3	21.6
30L	452656	272306	297757	26.6	67.1	(-)	62.7	21.2
16M	453910	282113	296361	27.2	62.6	(-)	63.0	21.1
31M	476902	284105	310227	27.5	67.5	(-)	62.5	21.2
32M	457973	294323	294986	27.8	65.1	(-)	62.5	21.2

*無油等級的慕尼黏度

**含TDAE油等級的慕尼黏度

A：藉由SEC決定的

B：乙烯基含量為最終共聚物的1,2-聚丁二烯單元含量之乙烯基含量，以及係藉由IR分光術來決定

C：最終共聚物的苯乙烯含量，以及係藉由IR分光術來決定

聚合物組成物

聚合物組成物係藉由組合且使列出如下於表16之中的成分化合，於一350 cc班布里混合器內，以及於160°C予以硫化歷時20分鐘來製備。各組成物實施例之硫化製程數據與物理性質係提供於表24與表25之中。

表 16：使用聚合物 3B、4B、16L、28L-30L、16M、31M 及 32M 之聚合物組成物

組分		量(phr) ^h
彈性聚合物實例 (溶液苯乙烯丁二烯共聚物)		100
IRB 7	國際ref. 碳黑，Sid Richardson	50
硬脂酸 ^e		1.5
氧化鋅 ^f		3.0
軟化劑(芳香族油)	DAE ^d	5.0
Sulfur ^{c,g}		1.75
CBS ^{c,d}		1.0

- a 第2階段的混合，Brabender 350S，密閉班布里混合器
- b N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺，Vulcacit CZ/EG Lanxess AG)
- c 第2階段(固化系統)
- d Enerdex 65，Hansen & Rosenthal KG
- e Cognis GmbH
- f Grillo-Zinkoxid GmbH
- g Solvay AG
- h 以苯乙烯丁二烯共聚物的重量為基準

額外的聚合物組成物係藉由組合且使列出如下於表 17 之中的成分化合，於一 350 cc 班布里混合器內，以及於 160 °C 予以硫化歷時 20 分鐘來製備。各組成物實施例之硫化製程數據與物理性質係提供於表 20 與表 21 之中。

表17：使用聚合物16-18F之聚合物組成物

組分		量(phr) ⁿ
彈性聚合物實例 (溶液苯乙烯丁二烯共聚物)		80.0
高順式 1,4-聚丁二烯	Buna 順式 132-Schkopau ^m	20.0
沉澱矽石	Ultrasil 7000GR ^f	80.0
矽烷	NXT 矽烷 ⁱ	9.7
硬脂酸 ^j		1.0
安定劑系統臭氧保護蠟抗臭氧劑	Antilux 654 ^h Dusantox ^g 6PPD	1.5 2.0
氧化鋅 ^k		2.5
軟化劑(Oil)	TDAE ^e	20.0
Sulfur ^{d,l}		1.4
CBS ^{b,d}		1.5
DPG ^{c,d}		1.5

a 第2階段的混合，Brabender 350S，密閉班布里混合器

b N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺，Vulcacit CZ/EG，Lanxess AG)

c 二苯胍，Vulkacit D，Lanxess AG

d 第2階段(固化系統)

e VivaTec 500，Hansen & Rosenthal KG

f Evonic

g N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺，Duslo a.s.

h 光&臭氧保護蠟，Rhein Chemie Rheinau GmbH

i Momentive

j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

l Solvay AG

m Dow Olefinverbund GmbH

n 以苯乙烯丁二烯共聚物及高順式1,4-聚丁二烯的總重量為基準

額外的聚合物組成物係藉由組合且使列出如下於表18之中的成分化合，於一350 cc班布里混合器內，以及於160℃予以硫化歷時20分鐘來製備。各組成物實施例之硫化製程數據與物理性質係提供於表20與表21之中。

表18：使用聚合物1A、2A、3B、4B、5B與6B之聚合物組成物

組分		量(phr) ⁿ
彈性聚合物實例(溶液苯乙烯 丁二烯共聚物)		80.0
高順式1,4-聚丁二烯	Buna順式 132-Schkopau ^m	20.0
沉澱矽石	Ultrasil 7000GR ^f	80.0
矽烷	NXT矽烷 ⁱ	9.7
硬脂酸 ^j		1.0
安定劑系統 臭氧保護蠟 抗臭氧劑	Antilux 654 ^h Dusantox ^g 6PPD	1.5 2.0
氧化鋅 ^k		2.5
軟化劑(Oil)	DAE ^e	20.0
Sulfur ^{d,l}		1.4
CBS ^{b,d}		1.5
DPG ^{c,d}		1.5

a 第2階段的混合，Brabender 350S，密閉班布里混合器

b N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺，Vulcacit CZ/EG，Lanxess AG)

c 二苯胍，Vulkacit D，Lanxess AG

d 第2階段(固化系統)

e Enerdex 65，Hansen & Rosenthal KG

f Evonic

g N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-1,4-苯二胺，Duslo a.s.

h 光&臭氧保護蠟，Rhein Chemie Rheinau GmbH

i Momentive

j Cognis GmbH

k Grillo-Zinkoxid GmbH

l Solvay AG

m Dow Olefinverbund GmbH

n 以苯乙烯丁二烯共聚物及高順式1,4-聚丁二烯的總重量為基準

表20：硫化製程數據&含矽石聚合物硫化橡膠組成物性質

實施例	化合物 慕尼 [Mu]	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]	生熱性 [°C]	DIN磨耗 0.5 kg負載 [mm]
1A	86.4	2.8	3.8	5.8	15.8	21.2	-	120
2A	91.3	2.6	3.4	5.3	15.0	20.7	-	109
3B ₁	66.7	2.7	3.4	5.3	14.7	20.6	103.5	100
4B ₁	96.9	3.1	3.9	5.7	15.4	21.0	104.8	79
5B	67.3	3.2	3.9	5.7	15.8	21.4	-	100
6B	51.8	3.3	3.9	5.6	15.0	20.6	-	99
16F	63.7	3.1	3.7	5.5	16.0	21.7	-	103
17F	65.5	2.9	3.5	5.3	15.8	21.5	-	98
18F	62.7	3.0	3.7	5.4	15.9	21.6	-	100

表21：含矽石聚合物硫化橡膠組成物性質

實施例	斷裂 伸長度 [%]	抗拉 強度 [MPa]	模數 300 [MPa]	於-10°C 之Tan δ	於0°C 之Tan δ	於60°C 之Tan δ	於Tan δ max之 Temp.[°C]
1A	558	21.1	8.4	0.4614	0.2592	0.1167	-22
2A	476	18.1	8.9	0.4122	0.2592	0.1167	-24
3B	510	19.9	8.7	0.4564	0.2587	0.1127	-22
4B ₁	540	21.5	8.9	0.5354	0.2985	0.1181	-20
5B	459	18.1	9.7	0.4460	0.2620	0.1240	-22
6B	446	16.2	9.5	0.4550	0.2670	0.1290	-20
16F	507	20.1	9.0	0.4496	0.2620	0.1429	-22
17F	468	18.5	9.7	0.4664	0.2654	0.1314	-20
18F	492	18.4	8.3	0.4893	0.2620	0.1352	-22

表24：硫化製程數據&含碳黑聚合物硫化橡膠組成物性質

實施例	化合物 慕尼 [Mu]	TS 1 [min]	TS 2 [min]	TC 50 [min]	TC 90 [min]	TC 95 [min]	生熱性 [°C]	DIN磨耗 0.5 kg負載 [mm]
3B ₂	114.5	4.7	5.6	7.1	13.0	16.3	-	140
4B ₂	113.7	5.1	6.5	8.3	15.1	18.8	-	139
16L	122.8	4.1	5.6	7.5	14.4	18.3	84.4	141
28L	115.4	4.2	5.2	6.8	13.3	17.0	-	145
29L	120.8	4.3	5.3	6.9	13.2	16.8	81.8	148
30L	123.5	4.0	4.7	6.1	12.3	16.2	82.2	139
16M	120.5	4.3	5.4	7.1	13.4	16.9	85.3	143
31M	122.0	3.9	4.5	5.9	11.9	15.8	82.3	146
32M	120.0	4.2	5.2	6.8	13.1	16.7	-	143

表25：含碳黑聚合物硫化橡膠組成物性質

實施例	斷裂 伸長度 [%]	抗拉 強度 [MPa]	模數 300 [MPa]	於-10°C 之Tan δ	於0°C 之Tan δ	於60°C 之Tan δ	於Tan δ max之 Temp.[°C]
3B ₂	366	20.3	14.8	0.1223	0.3685	0.0670	-12
4B ₂	367	20.7	15.1	1.0072	0.6505	0.0861	-8
16L	375	20.0	15.1	1.1486	0.6495	0.0907	-8
28L	383	18.7	13.9	1.2138	0.7254	0.0890	-8
29L	374	18.6	13.5	1.2825	0.7304	0.0829	-8
30L	390	20.4	14.3	1.2751	0.6785	0.0840	-10
16M	394	21.1	14.8	1.2554	0.5803	0.0812	-10
31M	353	19.3	15.5	1.2577	0.7044	0.0783	-8
32M	373	20.7	15.3	1.2868	0.6890	0.0817	-10

本發明的一個重要的應用係生產彈性聚合物組合物，其具有較低的“60°C之Tan δ”的值、較高的“0°C之Tan δ”的值，或較高的“-10°C之Tan δ”的值。設若3個值的一者，其有關於一輪胎的滾動阻力，有關於一輪胎的潮濕抓握性能，或是有關於一輪胎的冰抓握性能，被改善，其他二個

值以及其他的物理性質，例如耐磨性與可加工性必須沒有被負面衝擊以來改善關鍵的輪胎性能性質。由具有較低的“60°C之Tan δ ”的值之聚合物組成物所做成的輪胎面，具有對應更低的滾動阻力，而具有較高的“0°C之Tan δ ”的值的該等，具有對應較佳的濕滑性質，而具有較高的“-10°C之Tan δ ”的值之該等，具有對應較佳的冰抓握性質。

為了展現胺聚合化起始劑化合物從胺聚合化起始劑前驅物化合物與一烴基鹼金屬化合物之形成，3種前驅物化合物，P1、P10與P3，係與正丁基鋰接觸。胺聚合化起始劑化合物，I2、I3與I4，的形成係藉由 ^1H 及 ^{13}C NMR分光術予以證實。不同的聚合化起始劑化合物繼而從胺聚合化起始劑前驅物化合物，P8、P10、P6、P5與P3，以及正丁基鋰(見表9)予以製備。隨後，所形成的起始劑化合物被使用來製備低分子量聚合物，以展現所形成的起始劑化合物活化且聚合丁二烯單體的能力(見表10)。於 α 修飾的/ ω 修飾的線型聚合物巨分子之“ α 位置”，或是於 α 修飾的/分支經修飾的聚合物巨分子之聚合物臂末端的部分之結構，係衍生自胺起始劑化合物的結構，以及相應於如本發明之第一聚合物組成物的式1A至1F。

再者，為了展現出用一胺鏈末端修飾劑予以修飾的一聚合物之鏈末端結構，進行了正丁基鋰與N-甲基吡咯酮的一模式反應以及二級丁基鋰與N-甲基吡咯酮的一模式反應。反應產物的結構，尤其正丁基與二級丁基陰離子對N-甲基吡咯酮之加成產物D1與D1b係予以描述。活性低分子

量聚丁二烯與N-甲基吡咯酮之類似的反應係被執行來確認一完全相同的或非常相似的反應過成，支持經修飾的聚丁二烯結構PI2。化合物D1的結構及結構PI2二者係與依據本發明之第一彈性聚合物組成物之如式3A的之聚合物鏈末端的結構相互關聯。

已經發現到各自如本文中說明的起始劑化合物、偶合修飾劑，以及鏈末端修飾劑的組合，形成了經修飾的聚合物硫化橡膠，其具有優異的低遲滯能損失，如同所測量的於60°C的Tan δ 之低值；於一溼的表面上之優異的抓握性質，如同所測量的於0°C之Tan δ ；於一冰冷的表面上之優異的抓握性質，如同所測量的於-10°C之Tan δ ；以及對於機械應力之優異的硫化橡膠低生熱性質。相較於傳統的聚合物製備物，本發明的方法組合了下列：A)胺聚合化起始劑化合物，與B)偶合劑，以及與C)含鏈末端修飾劑化合物的一個三級胺基團，提供了增高程度的聚合物修飾，以及改善的性能於對應的聚合物硫化橡膠中。

已經發現到包含如式1A至1F的部分之經修飾的聚合物(由以上所陳述的如式1G至1L之胺聚合化起始劑化合物所形成的)，組合以偶合修飾劑(本文中說明的)，以及鏈末端修飾劑(本文中說明的)，形成了聚合物，其具有相對較低的遲滯能損失，如同所測量的於60°C的Tan δ 之低值；於一溼的表面上之改善的抓握性質(改善的抗濕滑性)，如同所測量的於0°C之Tan δ ；於一冰冷的表面上之改善的抓握性質，如同所測量的於-10°C之Tan δ ；以及對於機械應力之降低的硫

化橡膠生熱性。

已經發現到具體指定如下的本發明的起始劑化合物，組合以偶合修飾劑(本文中說明的)，以及鏈末端修飾劑(本文中說明的)，產生了具有增加的偶合速率之聚合物。增加的偶合速率有利地減少聚合物黏性的風險。此外，增加的偶合速率減少了聚合物溶液黏性，以及因而使較高的聚合物濃度於聚合作用的溶劑中成為可能的，以及導致聚合物生產通量增加。

如式1J至1L之本發明的起始劑化合物(如式1D至1F之衍生的經修飾的聚合物部分)包含一個選自以下所構成的群組之兩價的E基團：(i) $-(C_1-C_{18})$ 烷基，其被下列基團的至少一者所取代：三級胺基及 $R^{39}R^{40}R^{41}SiN$ 基團，該處 R^{39} 、 R^{40} 與 R^{41} 係各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；(ii) 一氧原子；(iii) 一硫原子；(iv) $N-CHR^8-CR^9=C(M)R^{10}$ 、 $N-CHR^8-C(M)=CHR^{10}$ ，或 $N-C(M)R^8-CR^9=CHR^{10}$ ；(v) $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ；(vi) H-N基團；以及(vii) $R^{36}R^{37}R^{38}SiN$ 基團，該處 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自分別地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基。

並且已經發現到下列的起始劑化合物，組合以偶合修飾劑(本文中說明的)，以及鏈末端修飾劑(本文中說明的)，產生了具有增加的偶合速率之聚合物。如式1G至1I之本發明的起始劑化合物(如式1A至1C之衍生的經修飾的聚合物部分)包含下列：a為數字2，且b為數字0；以及 R^6 係選自於

(C₁-C₁₈)烷基，其係被下列基團的至少一者所取代：三級胺基、R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si-基團，或(R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si)₂N基團，該處R⁴⁵、R⁴⁶與R⁴⁷各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R⁶係較佳選自於(C₁-C₅)烷基。

並且已經發現到下列的起始劑化合物，組合以偶合修飾劑(本文中說明的)，以及鏈末端修飾劑(本文中說明的)，產生了具有增加的偶合速率之聚合物。如式1G至1I之本發明的起始劑化合物(如式1A至1C之衍生的經修飾的聚合物部分)包含下列：a為數字1，且b為數字1；R⁷係選自於以下所構成的群組：氫(H)；苯基(C₆H₅)，-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰；和-SiR²¹R²²R²³，該處R²¹、R²²與R²³係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；以及R⁶係選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基，其係被下列基團的至少一者所取代：胺基、R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si-基團，或(R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷Si)₂胺基，該處R⁴⁵、R⁴⁶與R⁴⁷係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；和氫(H)；以及-SiR³⁶R³⁷R³⁸，該處R³⁶、R³⁷與R³⁸係各自分別地選自以下所構成的群組：(C₁-C₁₈)烷基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基。

舉例而言，藉由使用依據本發明之一發明的起始劑所製造的本發明之經修飾的聚合物31M具有27.5百分比的偶合速率，然而經修飾的聚合物29L與30L(比較實施例)，二者係藉由使用對應於美國專利5,502,131之一起始劑化合物

所製造的，各別地具有26.2與26.6百分比的偶合速率。相同的偶合修飾劑與相同的鏈末端修飾劑係使用於各實施例中。並且，藉由使用一發明的起始劑來製造的經修飾的聚合物18F具有28.7百分比的偶合速率，然而經修飾的聚合物28L(比較實施例)，藉由使用對應於美國專利5,502,131之一起始劑化合物所製造的，具有僅24.7百分比的偶合速率。並且於此相同的偶合修飾劑與相同的鏈末端修飾劑係使用於各實施例中。

如先前所陳述的，本標題修飾的彈性聚合物之一個有意義的應用為其等於製備彈性聚合物組合物之用途，且其等為特別地使用於輪胎面，以及其等具有下列的關鍵特質之一或更多者：減少的滾動阻力，如由具有相對較低的(或降低的)60°C之Tan δ 的値之組成物來表示的；增加的抗濕滑性，如由具有相對較高的0°C之Tan δ 的値之組成物來表示的；改善的冰抓握性，如由具有相對更高-10°C之Tan δ 的値之組成物來表示的；及/或相對減低的輪胎生熱性。取決於聚合物及組成物，前述性質的値之1、2、3或4者可以是改善的，而以上的Tan δ 値之無一者或生熱値係顯著劣化的。使用於製備含有矽石或碳黑的組成物，以及由其等所形成的硫化橡膠之聚合物製備物及該等聚合物的聚合物特質，係陳述於表14與15中。化合及硫化配方係陳述於表16、表17、與表18中。如同闡釋於表21中的，“含矽石”的聚合物組成物係依據本發明從無油的聚合物、藉由使用胺聚合化起始劑化合物、偶合劑，與含有鏈末端修飾劑化合物的三

級胺基團予以修飾來製備。一些胺聚合化起始劑化合物係於聚合作用的反應器中，從胺聚合化起始劑前驅物化合物，P2、P4，以及正丁基鋰來原位製備的(見表21中的測試系列中F之聚合物17F與18F)。胺聚合化起始劑化合物I2(見表21中的測試系列中B1之聚合物1A與4B)係於一分離的反應器皿中從胺聚合化起始劑前驅物化合物，P1與正丁基鋰被製備，以及隨後轉移至聚合作用的反應器之內以開始聚合反應。相應於本發明，胺聚合化起始劑化合物I2與偶合劑C1，以及含有化合物E1的三級胺基團之組合，於表21的實施例4B1中，具有相對較高的“0°C之Tan δ ”的值、相對較高的“-10°C之Tan δ ”，以及可比較的“60°C之Tan δ ”的值，當相較於不使用一胺聚合化起始劑化合物所製備的其等之對應的實施例(以相同的字母B₁稱呼，尤其參考實施例，3B₁)。同樣地，由前驅物P2或P4與正丁基鋰所製備之胺聚合化起始劑化合物，與偶合劑C1，以及伴隨含有鏈末端修飾劑化合物E1的三級胺基團之組合，於表21之實施例17F與18F中，具有相對較高的或相等的“0°C之Tan δ ”的值、相對較高的“-10°C之Tan δ ”，以及相對較低的“60°C之Tan δ ”的值，當相較於不使用一胺聚合化起始劑化合物所製備的其等之對應的實施例(以相同的字母F稱呼，尤其參考實施例，16)。所陳述的修飾聚合物化合物硫化橡膠之抗拉強度、模數300，及斷裂伸長度為非顯著劣化的。

如同顯示於表21中，抗拉強度與模數300與參考聚合物相比為未劣化的，暗示形成了一安定的聚合物網路伴隨機

械應力下較高的抗性。縱然“斷裂伸長度”的值為稍微降低的，考慮到改善的Tan δ 值，其等仍然為非常可接受的。

表20也顯示出焦化時間(TS)與固化時間(TC)係比得上未修飾的聚合物的，以及因而，對應的聚合物組成物具有良好的可加工性。

前述的說明含矽石經修飾的聚合物組成物之技術之利益同樣也存在於含碳黑的經修飾的聚合物組成物中(見以下)。

相應於本發明，由前驅物P5、P6、P8、P9或P10與正丁基鋰所製備之胺聚合化起始劑化合物，與偶合劑C1，以及伴隨含有鏈末端修飾劑化合物E1的三級胺基團之組合，於表25的實施例28L、29L、30L、31M與32M中，具有相對更高的“0°C之Tan δ ”的值、相對更高的“-10°C之Tan δ ”的值，以及相對較低的“60°C之Tan δ ”的值，當相較於不使用一胺聚合化起始劑化合物所製備的其等之對應的實施例(以相同的字母L與M稱呼，尤其參考實施例，16L與16M)。所陳述的修飾聚合物化合物硫化橡膠實施例之抗拉強度、模數300，及斷裂伸長度(見表25)為改善的，或至少非顯著劣化的。

再者，關於“無油的、經修飾的SSBR-碳黑”硫化橡膠，由前驅物P5、P6或P8與正丁基鋰所製備之胺聚合化起始劑化合物，與偶合劑C1，以及伴隨含有鏈末端修飾劑化合物E1的三級胺基團，於表24的實施例29L、30L與31M中，具有低的硫化橡膠生熱值，當相較於其等之不使用一胺聚合

化起始劑化合物所製備的對應的實施例(以相同的字母L與M稱呼，尤其參考實施例，16L與16M)。

已經附接至一聚合物鏈之一極性基團通常負面地衝擊含分子之另一個極性基團之加成。所發現之有利地改善的硫化橡膠性能性質，尤其優異的低遲滯能損失、於一溼的或冰冷的表面上之改善的抓握性質，以及對機械應力之降低的硫化橡膠生熱性，指示出包含由胺聚合化起始劑化合物(由胺聚合化起始劑前驅物化合物P2、P4、P5、P6、P8、P9與P10，及正丁基鋰所做出的)或由胺聚合化起始劑I2形成之活性聚合物的胺基團不會妨礙使用偶合劑C1、C2或C3之有效的聚合物偶合以及使用鏈末端修飾劑E1之有效的鏈末端修飾二者。應用任擇的鏈末端修飾劑通常導致劣化的硫化橡膠性能性質。

舉例而言，關於“無油的、經修飾的SSBR-矽石”硫化橡膠，由胺聚合化起始劑化合物I2，與偶合劑C1，以及伴隨鏈末端修飾劑化合物E1之組合，於表21的實施例4B1中，具有較低的硫化橡膠之60°C之Tan δ'' 值與較高的-10°C之Tan δ'' 的值，當相較於其等之對應的實施例(以相同的字母B稱呼，尤其參考實施例，6B與5B)，其係藉由使用任擇的鏈末端修飾劑E2或偶合劑C2用於聚合物鏈末端修飾而製備的。再者，關於“無油的、經修飾的SSBR-矽石”硫化橡膠，胺聚合化起始劑化合物I2，與偶合劑C1，以及伴隨鏈末端修飾劑化合物E1之組合，於表20的實施例4B1中，具有低的DIN磨耗值，當相較於其等之對應的實施例(以相同的字母B稱

呼，尤其參考實施例，6B與5B)，其係藉由使用任擇的鏈末端修飾劑E2或偶合劑C2用於聚合物鏈末端修飾而製備的。

特別地有利的是前述的利益普遍存在於“含碳黑的”聚合物組成物，以及“含矽石”的聚合物組成物二者。

此外，有利的是前述的利益係存在，當依據本發明，“無油的”經修飾的聚合物與“油增量的”經修飾的聚合物使用作為聚合物來源於“含碳黑的”與“含矽石”的聚合物組成物中。

【圖式簡單說明】

第1圖描繪了正丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的反應產物之TIC層析圖；

第2圖描繪了於9.01 min的峰之質譜(產物D1)；

第3圖：描繪了產物D2的製備性GPC剖面圖；

第4圖描繪了於15.62 min的峰之質譜(產物D2)；

第5圖描繪了使用製備性GPC來單離的產物D2之質譜(精確質量)；

第6圖描繪了使用製備性GPC來單離的產物D1之質譜(精確質量)；

第7圖描繪了化合物D2的 ^{13}C -NMR(200 MHz，23°C， CDCl_3)的剖面圖；

第8圖描繪了化合物D2的2D INADEQATE剖面圖；

第9圖描繪了化合物D1的 ^1H -NMR NMR模擬；

第10圖描繪了化合物D1的 ^{13}C -NMR-模擬；

第11圖描繪了化合物D1的 ^1H -NMR(200 MHz，24°C，

CDCl₃)的測量結果；

第12圖描繪了化合物D1的¹³C-NMR(200 MHz, 24°C, CDCl₃)的測量結果；

第13圖描繪了二級丁基鋰與N-甲基吡咯酮(E1)的反應產物之TIC層析圖；

第14圖描繪了化合物D1b的質譜；GC訊號於6.5 min；

第15圖描繪了化合物D2的質譜；GC訊號於13.9 min；

第16圖描繪了含有E1經修飾的聚丁二烯(以上的)的D2與D2(如下的)之¹³C-NMR(200 MHz, 23°C, CDCl₃)。

【主要元件符號說明】

(無)

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：99144748

※申請日：99.12.20

※IPC 分類：

C08F 2/44
8/30
8/34
3/60

一、發明名稱：(中文/英文)

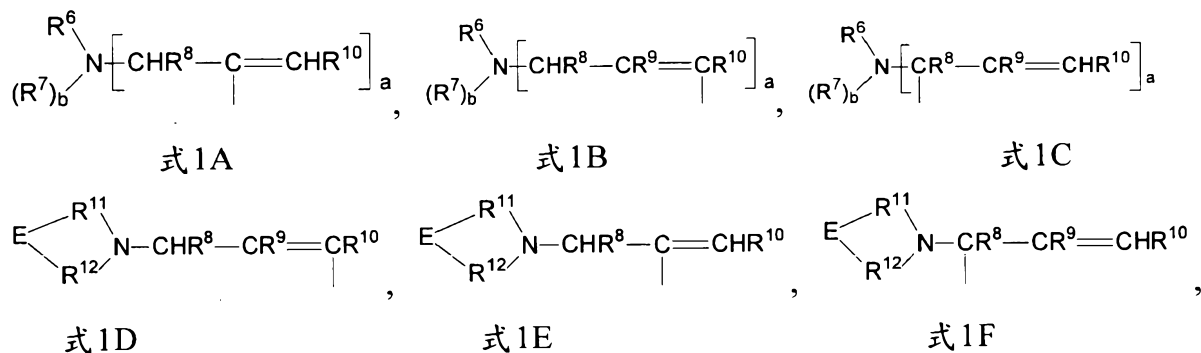
經修飾的聚合物組成物(一)

MODIFIED POLYMER COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

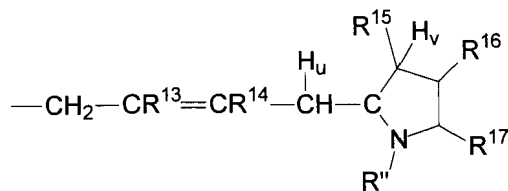
本發明提供了一種第一組成物，其包含至少下列：

i)一經修飾的聚合物，其包含至少一個分支經修飾的聚合物巨分子(b1)以及至少一個線型經修飾的聚合物巨分子(a1)，以及其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子各自，分別地，包含選自式(1A-1F)所構成的群組之至少一個胺基，各自如上所述：



及其等之組合；以及

其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子進一步包含如上所述的結構(ib1-ib4)之一者，以及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子進一步包含如上所述的結構(iib1)之一者(見式3A)：

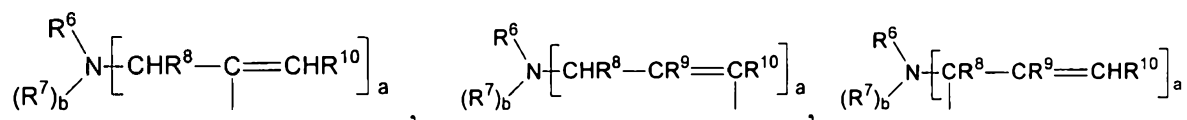


式 3A。

三、英文發明摘要：

The invention provides a first composition comprising at least the following:

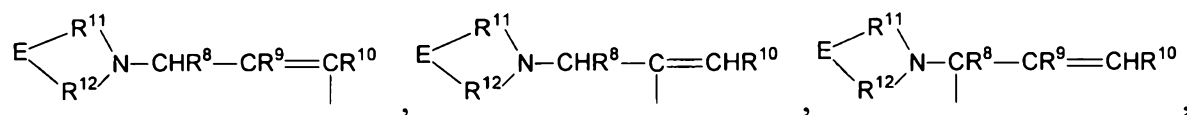
i) a modified polymer comprising at least one branched modified polymer macromolecule (b1) and at least one linear modified polymer macromolecule (a1), and wherein the at least one branched modified polymer macromolecule and the at least one linear modified polymer macromolecule each, independently, comprises at least one amine group selected from the group consisting of formulas (1A-1F), each as described above:



Formula 1A

Formula 1B

Formula 1C



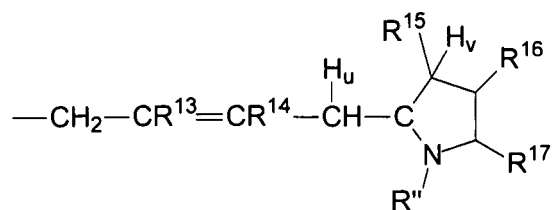
Formula 1D

Formula 1E

Formula 1F

and combinations thereof; and

wherein the at least one branched modified polymer macromolecule further comprises one of the structures (ib1-ib4) as described above, and the at least one linear modified polymer macromolecule further comprises one of the structures (iib1) as described above (see Formula 3A):



Formula 3A.

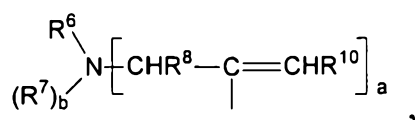
七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含一經修飾的聚合物，該經修飾的聚合物包含：

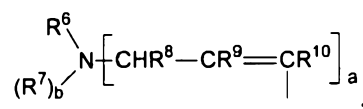
至少一個分支經修飾的聚合物巨分子，其包含結構(ib1)、(ib2)、(ib3)，或(ib4)的至少一者；以及

至少一個線型經修飾的聚合物巨分子，其包含結構(iib1)；

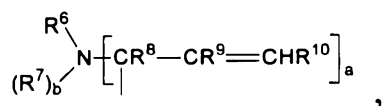
其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子各自，獨立地包含選自以下所構成的群組之至少一個胺基：



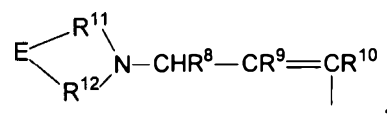
式 1A



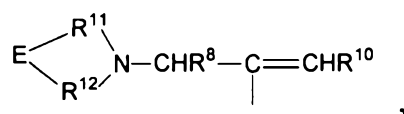
式 1B



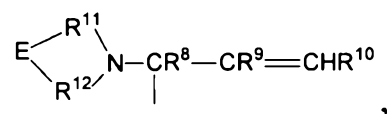
式 1C



式 1D



式 1E



式 1F

以及其等之組合；

該處

N為一氮原子；

C為碳原子；

H為一氫原子；

E為至少兩價的，且選自於以下所構成的群組：a) 一 (C_1-C_{18}) 烷基，其可以被下列基團的一或更多者所取代：胺基、 $R^{39}R^{40}R^{41}Si-$ 、 $R^{39}R^{40}R^{41}Si-$ 胺基， (C_6-C_{18}) 芳基，或 (C_7-C_{18}) 芳烷基；b) 一氧原子(O)；c) 一硫原子(S)；d) $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ；e) $N-CHR^8-C=CHR^{10}$ ；f) $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$ ；g) $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ；g) H-N基團；i) 三級胺基團；以及j) $R^{42}R^{43}R^{44}SiN$ 基團，該處

R^{39} 、 R^{40} 與 R^{41} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^{42} 、 R^{43} 與 R^{44} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^6 係選自以下所構成的群組：氫、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基及 $-SiR^{36}R^{37}R^{38}$ ；該處 (C_1-C_{18}) 烷基可以被胺基、 $R^{45}R^{46}R^{47}Si$ 基團，或 $(R^{45}R^{46}R^{47}Si)_2N$ 基團所取代；

R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^{45} 、 R^{46} 與 R^{47} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^7 係選自以下所構成的群組：氫、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基、 $-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ，及

$-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$;

R^{21} 、 R^{22} 與 R^{23} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 係各自獨立地選自以下所構成的群組：氫、 $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；

R^{11} 與 R^{12} 各自為至少兩價的，以及係各自獨立地選自以下所構成的群組： $(\text{C}_1\text{-C}_{18})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{18})$ 芳基，及 $(\text{C}_7\text{-C}_{18})$ 芳烷基；

a為數字1或2；及

b為數字0或1；以及

該處

(ib1)為一個4個價的矽原子或錫原子，選自於以下所構成的群組： $(\text{R}''')_t\text{M}$ 基團， $(\text{R}''')_t\text{M}(\text{X})_p$ 基團，以及 $\text{M}(\text{X})_z-(\text{O})_x-\text{M}(\text{X})_z$ 基團，其中

M為一個錫原子或矽原子；

O為一氧原子；

X為一鹵化物原子(halide atom)、一烷氧基或一羥基(-OH基團)；

R''' 為一 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -烷基；

z為數字1或2；

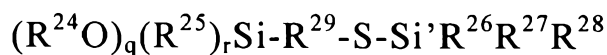
x為數字0或1；

t為數字0、1或2；

p為數字1或2；以及

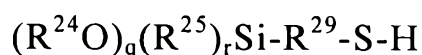
其中M上之剩餘的自由價各自連接至一 α (alpha)修飾的聚合物巨分子；

(ib2)為如式2A之一基團：



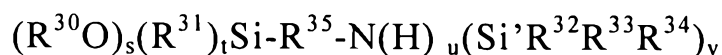
式2A；

(ib3)為式2B之一基團：



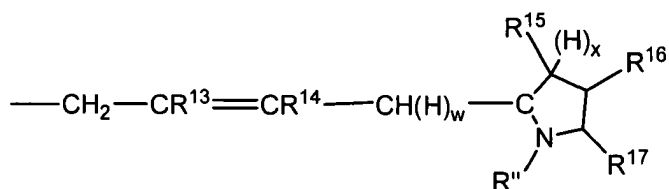
式2B

(ib4)為式2C之一基團：



式2C，

(iib1)為式3A的一個三級胺基：



式3A，

其中，

Si與Si'各自為矽原子；

S為一硫原子；

O為一氧原子；

R''係選自於以下所構成的群組：烷基、芳基及芳烷基；

R¹³、R¹⁴為相同的或不同的且各自獨立地為氫或烷基；

R^{15} 、 R^{16} 與 R^{17} 為相同的或不同的以及各自獨立選自於以下所構成的群組：氫、烷基、芳基及芳烷基；

R^{24} 為氫或 (C_1-C_6) 烷基；

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 與 R^{28} 係各自獨立地選自以下所構成的群組：氫、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_1-C_{18}) 烷氧基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^{29} 為選自以下所構成的群組之兩價基團：二- (C_2-C_{20}) 烷基醚(烷基-O-烷基)、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基，及 (C_1-C_{18}) 烷基；

該處 R^{29} 基團可以由選自於以下所構成的群組之一取代基所取代： (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_7-C_{16}) 芳基、 (C_7-C_{16}) 芳烷基、腈、胺、 $-NO_2$ ，及硫烷基；

R^{30} 為氫或 (C_1-C_6) 烷基；

R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 係各自獨立地選自以下所構成的群組：氫、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_1-C_{18}) 烷氧基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^{35} 為選自以下所構成的群組之兩價基團：二- (C_2-C_{20}) 烷基醚(烷基-O-烷基)、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 烷基芳基，及 (C_1-C_{18}) 烷基；

該處 R^{35} 基團可以由選自於以下所構成的群組之一取代基所取代： (C_1-C_4) 烷基、 (C_1-C_4) 烷氧基、 (C_7-C_{16}) 芳基、 (C_7-C_{16}) 芳烷基、腈、胺、 $-NO_2$ ，及硫烷基；

q為數字0或1；

r為數字0或1；

q + r為0或1；

s為數字0或1；

t為數字0或1；

s + t為數字0或1；

u為數字0、1或2；

v為數字0、1或2；

u + v為2；

w為數字0或1；

x為數字0或1；

w + x = 1；以及

該4個價的矽原子之剩餘的自由價係各自連接至一
 α 修飾的聚合物巨分子。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該胺基團係選自於以下所構成的群組：式1D、式1E，及式1F。
3. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中E係選自以下所構成的群組：(i) (C₁-C₁₈)烷基，其被胺基所取代，該胺基為三級胺、R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-或R³⁹R⁴⁰R⁴¹Si-胺基，(C₆-C₁₈)芳基，(C₇-C₁₈)芳烷基；(ii)三級胺基團；(iii) R⁴²R⁴³R⁴⁴SiN基團；(iv)一氧原子(O)；(v)一硫原子(S)；(vi) N-CHR⁸-CR⁹=CR¹⁰；(vii) N-CHR⁸-C=CHR¹⁰；(viii) N-CR⁸-CR⁹=CHR¹⁰；(ix) N-CHR⁸-CR⁹=CHR¹⁰；以及(x) H-N基團。
4. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中E為一(C₁-C₁₈)烷

基，其係被三級胺基或 $R^{39}R^{40}R^{41}SiN$ 基團所取代。

5. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中E為一氧原子(O)或一硫原子(S)。
6. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中E為 $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ 、 $N-CHR^8-C=CHR^{10}$ 、 $N-CR^8-CR^9=CHR^{10}$ 或是 $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ 。
7. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中E為一H-N基團或是一 $R^{42}R^{43}R^{44}SiN$ 基團。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該胺基團係選自於式1A、式1B，或式1C所構成的群組；

a為2；

b為0；以及

R^6 為 (C_1-C_{18}) 烷基，其被三級胺基或 $R^{45}R^{46}R^{47}SiN$ 基團所取代。

9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該胺基團係選自於式1A、式1B，及式1C所構成的群組；

a為1；

b為1；

R^7 係選自以下所構成的群組：氫、 $-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ，及 $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ ；以及

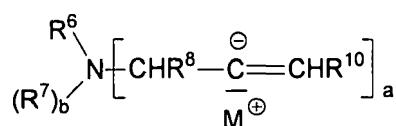
R^6 係選自以下所構成的群組：(i) (C_1-C_{18}) 烷基，其係由一胺基、 $R^{45}R^{46}R^{47}Si-$ 或 $(R^{45}R^{46}R^{47}Si)_2N$ 基團所取代；(ii) (C_6-C_{18}) 芳基；(iii) (C_7-C_{18}) 芳烷基；(iv) 氫；以及(v) $-SiR^{36}R^{37}R^{38}$ 。

10. 如申請專利範圍第1-9項中任一項之組成物，其進一步包含一油。
11. 如申請專利範圍第1-10項中任一項之組成物，其中該組成物進一步包含一填料。
12. 如申請專利範圍第1-11項中任一項之組成物，其中該至少一個分支經修飾的聚合物巨分子及該至少一個線型經修飾的聚合物巨分子各自獨立地包含一單體單元，該單體單元係由選自於以下所構成的群組之至少一個單體所衍生：丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯，以及其等之組合。
13. 如申請專利範圍第1-12項中任一項之組成物，其中該第一組成物進一步包含選自於以下所構成的群組之一聚合物：聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-異戊二烯共聚物、聚異戊二烯，以及丁二烯-苯乙烯-異戊二烯三元聚合物。
14. 一種物件，其包含由如申請專利範圍第1-13項中任一項之組成物所形成的至少一個組分，其中該物件係選自於以下所構成的群組：一輪胎、一輪胎面、一輪胎側壁、一輪胎骨架、一皮帶、一軟管、一振動阻尼器，以及一鞋類組件。
15. 一種物件，其包含由一經硫化的組成物所形成的至少一個組分，該經硫化的組成物包含如申請專利範圍第1-11項中任一項之組成物與一填料或一硫化劑之反應產物。
16. 如申請專利範圍第15項之物件，其中該物件係選自於以

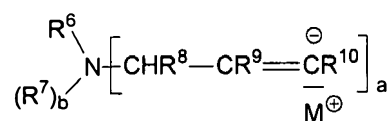
下所構成的群組：一輪胎、一輪胎面、一輪胎側壁、一輪胎骨架、一皮帶、一軟管、一振動阻尼器，以及一鞋類組件。

17. 一種製造一組成物的方法，其包含：

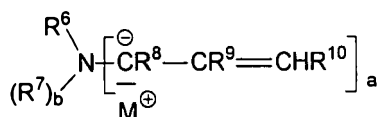
A) 使一胺聚合化起始劑與一單體於一聚合作用的溶劑中來反應以形成組合物A；該處該胺聚合化起始劑係選自於以下所構成的群組：



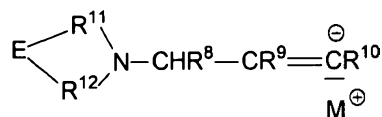
式 1G，



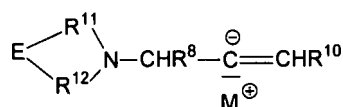
式 1H，



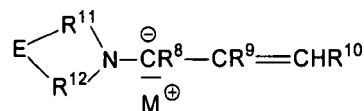
式 1I，



式 1J，



式 1K，



及 式 1L；

該處

M 為鋰、鈉或鉀；

N 為一氮原子；

C 為碳原子；

H 為一氫原子；

E 係選自於以下所構成的群組：(C₁-C₁₈) 烷基、(C₇-C₁₈) 芳烷基、一氧原子(O)、一硫原子(S)、
N-CHR⁸-CR⁹=C(M)R¹⁰、N-CHR⁸-C(M)=CHR¹⁰、

$N-C(M)R^8-CR^9=CHR^{10}$ ，及 $N-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ；

R^6 係選自以下所構成的群組：氫(H)、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基，及 $-SiR^{36}R^{37}R^{38}$ ；

R^7 係選自以下所構成的群組：氫、 (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基、 (C_7-C_{18}) 芳烷基、 $-CHR^8-CR^9=CHR^{10}$ ，及 $-SiR^{36}R^{37}R^{38}$ ；

該處 R^{36} 、 R^{37} 與 R^{38} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 與 R^{12} 係各自獨立地選自以下所構成的群組： (C_1-C_{18}) 烷基、 (C_6-C_{18}) 芳基，及 (C_7-C_{18}) 芳烷基；

a 為數字 1 或 2；及

b 為數字 0 或 1；以及

該單體係選自以下所構成的群組：丁二烯、苯乙烯、異戊二烯，及其等之組合；

B) 使該組合物 A 與選自於以下所構成的群組之至少一偶合劑反應： $SnCl_4$ 、 $(R_1)_3SnCl$ 、 $(R_1)_2SnCl_2$ 、 R_1SnCl_3 、 $SiCl_4$ 、 $(R_1)_3SiCl$ 、 $(R_1)_2SiCl_2$ 、 R_1SiCl_3 、 $Cl_3Si-SiCl_3$ 、 $Cl_3Si-O-SiCl_3$ 、 $Cl_3Sn-SnCl_3$ 、 $Cl_3Sn-O-SnCl_3$ 、 $Sn(OMe)_4$ 、 $Si(OMe)_4$ 、 $Sn(OEt)_4$ 、 $Si(OEt)_4$ 、 $(R^{24}O)_q(R^{25})_rSi-R^{29}-S-Si'R^{26}R^{27}R^{28}$ (式 2A)、 $(R^{30}O)_s(R^{31})_tSi-R^{35}-N(H)_u(Si'R^{32}R^{33}R^{34})_v$ (式 2C)，以及其等之組合，來形成組成物 B，

該處 R_1 為一烴基；

Si與Si'為矽原子；

S為一硫原子；

N為一氮原子；

O為一氧原子；

H為一氫原子；

R^{24} 與 R^{30} 係各自獨立為氫(H)，或(C₁-C₆)烷基；

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 與 R^{34} 為相同的或不同的，以及各自獨立地選自以下所構成的群組：氫(H)、(C₁-C₁₈)烷基、(C₁-C₁₈)烷氧基、(C₆-C₁₈)芳基，及(C₇-C₁₈)芳烷基；

R^{29} 與 R^{35} 為各自獨立地選自以下所構成的群組之兩價基團：二(C₂-C₂₀)烷基醚(烷基-O-烷基)、(C₆-C₁₈)芳基、(C₇-C₁₈)芳烷基，及(C₁-C₁₈)烷基；該處各 R^{29} 與 R^{35} 基團可以由選自於以下所構成的群組之至少一取代基所取代：(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₇-C₁₆)芳基、(C₇-C₁₆)芳烷基、胺，及硫烷基；

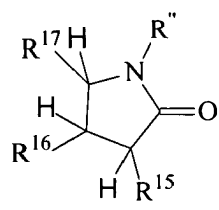
q與s獨立地為數字2或3；

r與u獨立地為數字0或1；

$q + r = 3$ ；及

$u + v = 3$ ；

C)使該組成物B與式3B之至少一鏈末端修飾劑反應以形成經修飾的聚合物；



式 3B

該處

C為一碳原子；

O為一氧原子；

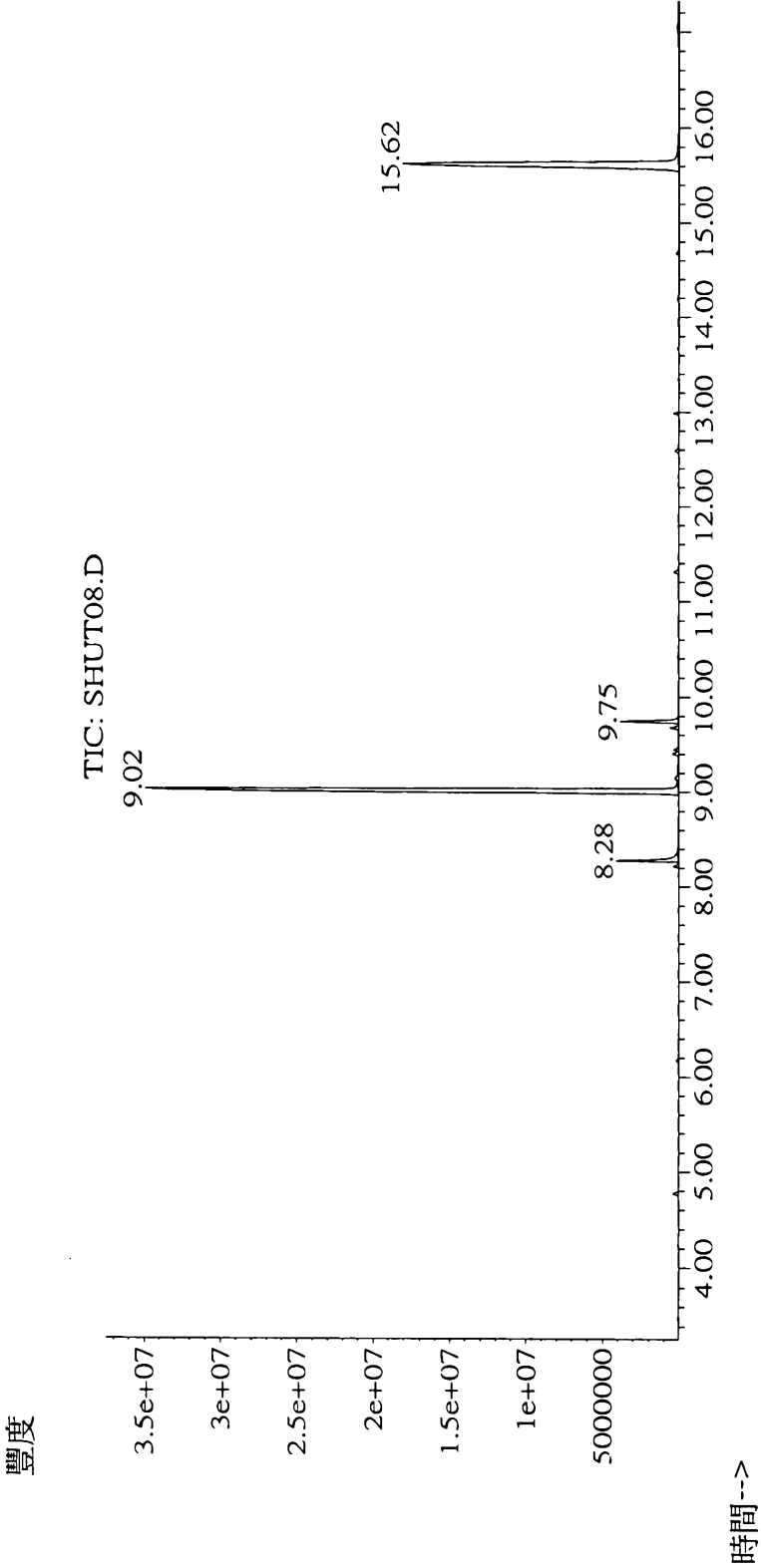
N為一氮原子；

H為一氫原子；

R¹⁵、R¹⁶與R¹⁷為相同的或不同的，且各自，獨立地為氫或烴基，該處該烴基可以為各自分支的、飽和或未飽和的；

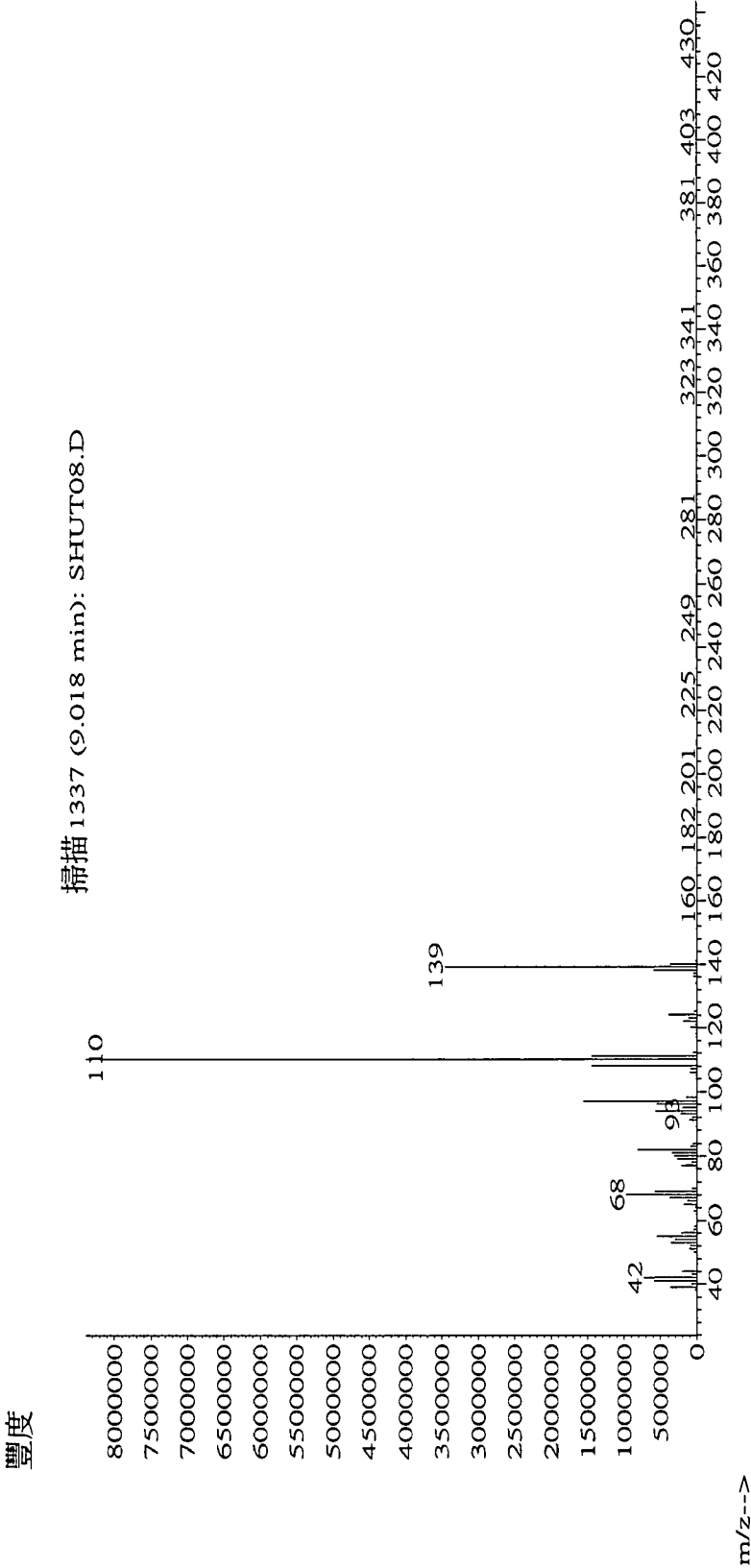
R''為一烴基，該處該烴基可以為各自分支的、飽和或未飽和的。

69470



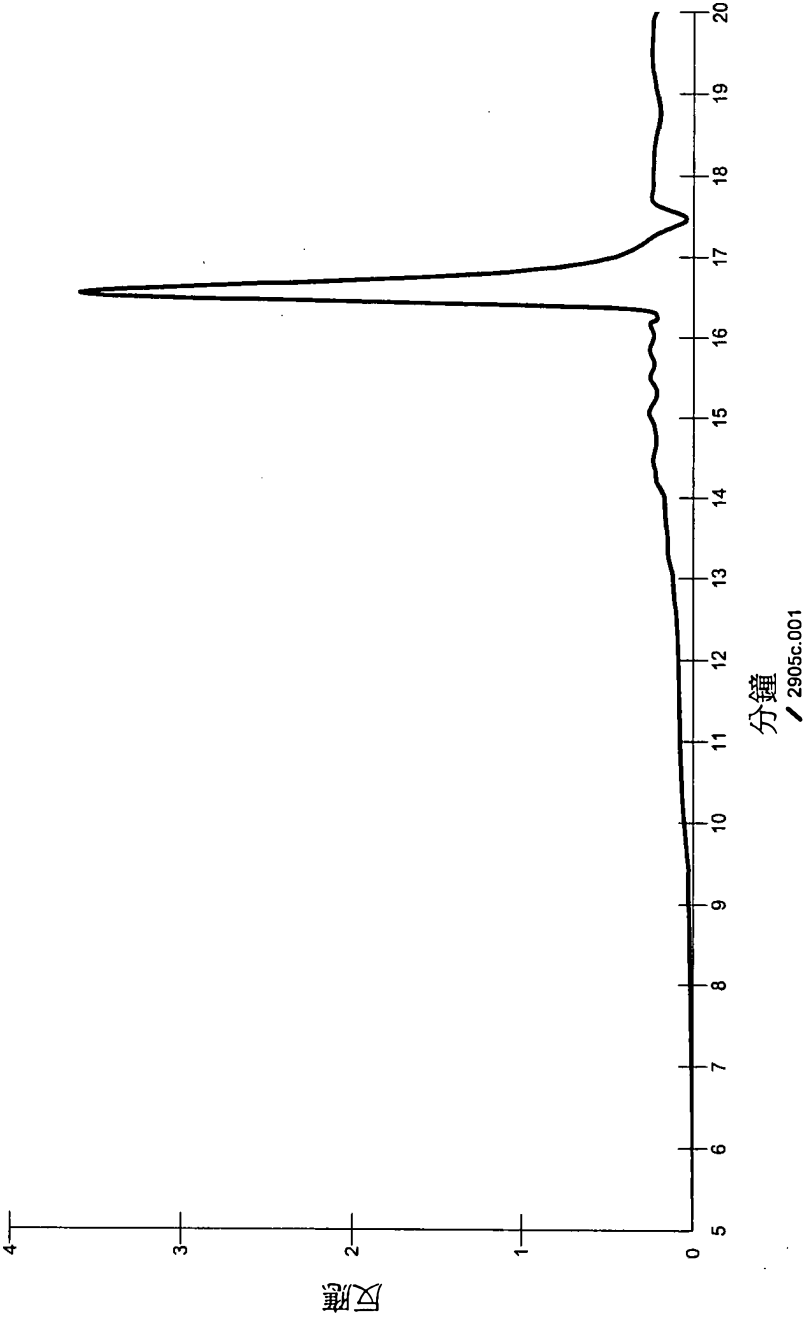
第1圖

69470



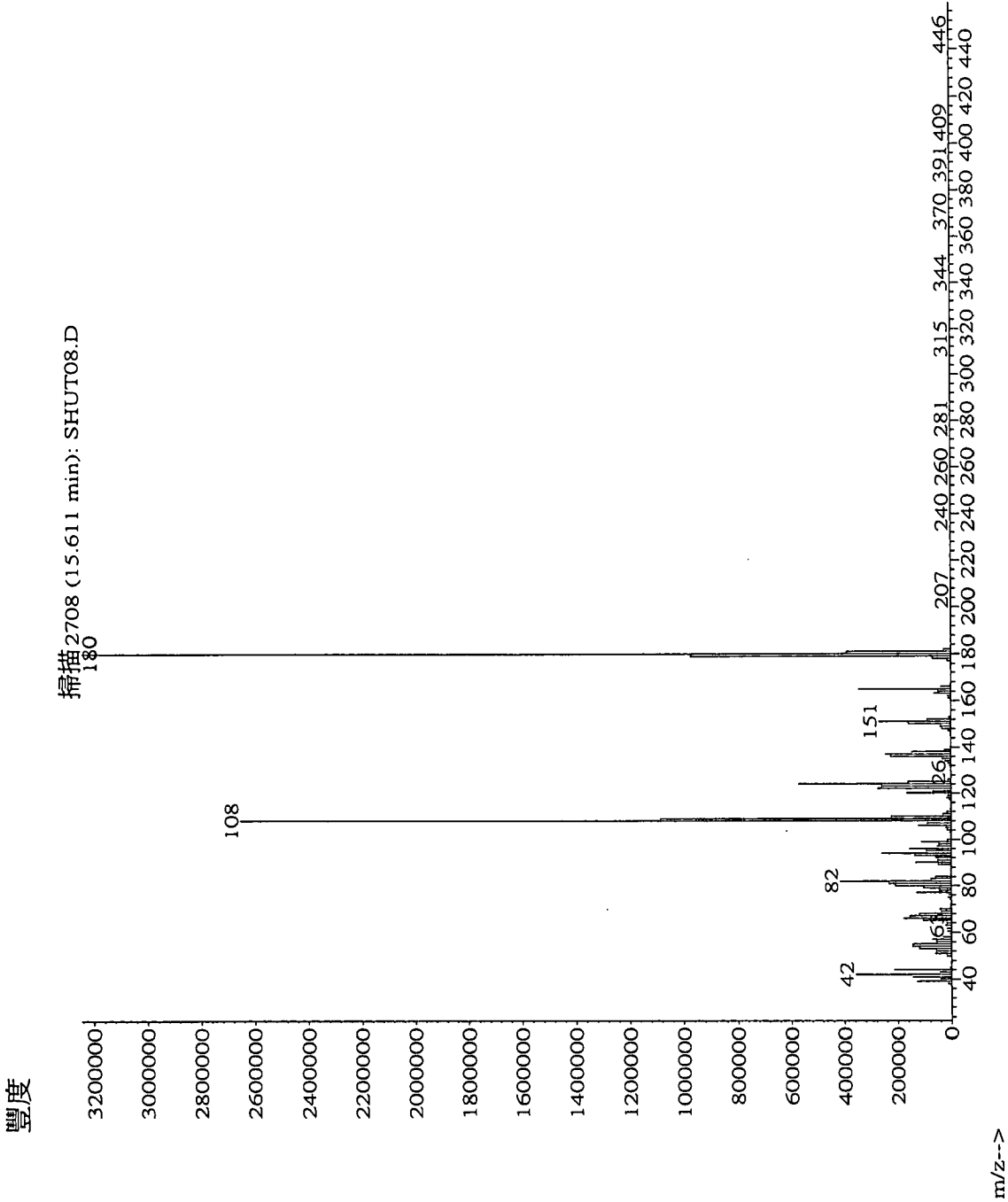
第2圖

69470



第3圖

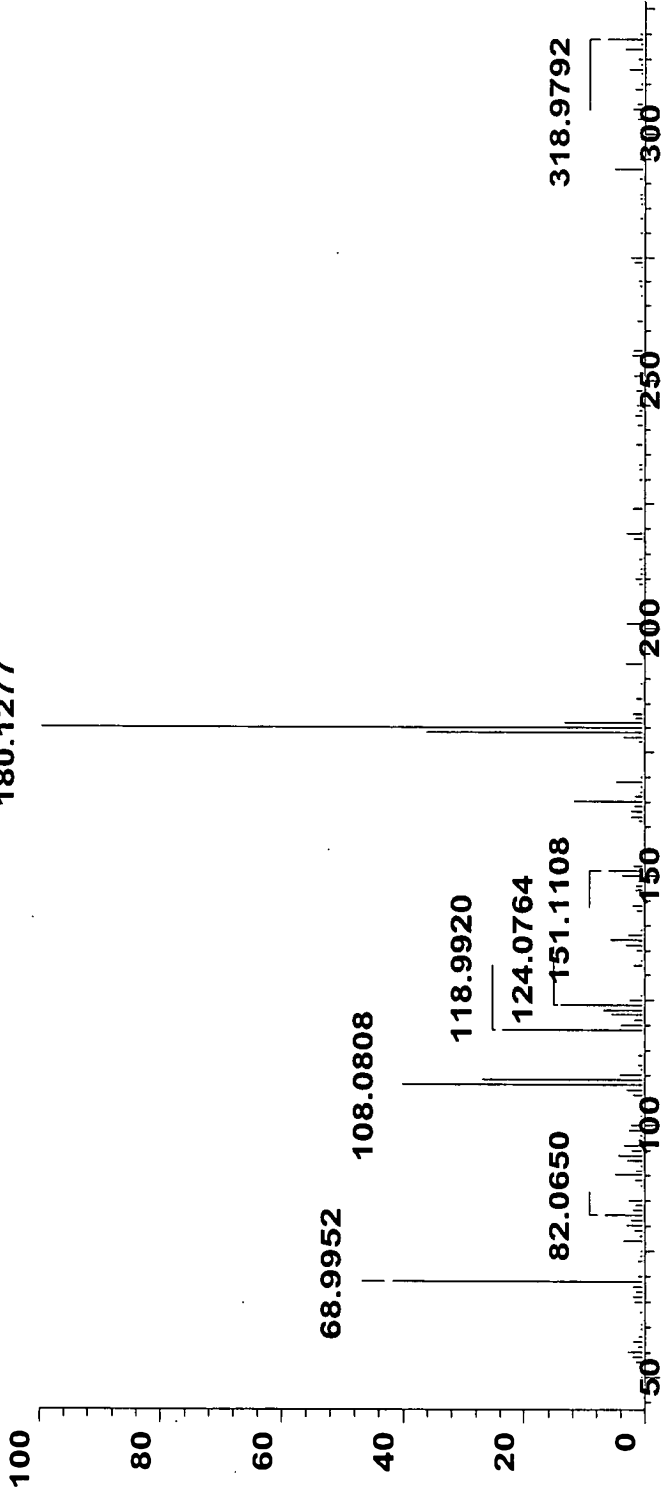
69470



第 4 圖

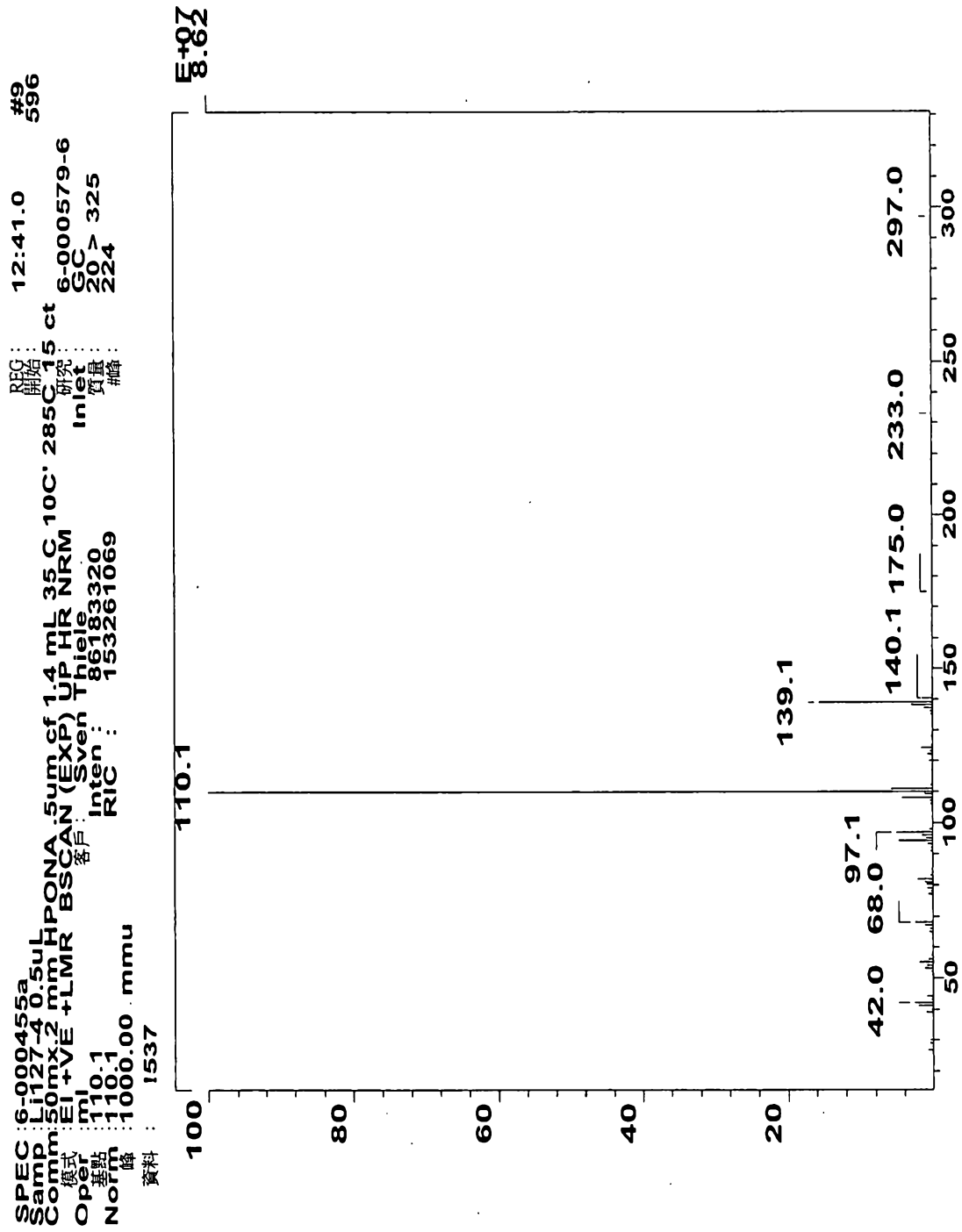
69470

SPEC:6-000455-3-c2 (31-May-06)
Samp:nmp+BuLi
Comm50 m x.2 mm .5um ft HP Pona 40 C 3' 300 C 1' 1.0 mL/
Oper: ml
基點: 180.13
峰: 1000.0 mmu
REG #9 @ 14.12 min (EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP HR NRM) (+791-788 (C*) 7.5E+06
掃描 : 770 > 810
客戶 : S.Thiele
#峰 : 162
RIC : 36947821

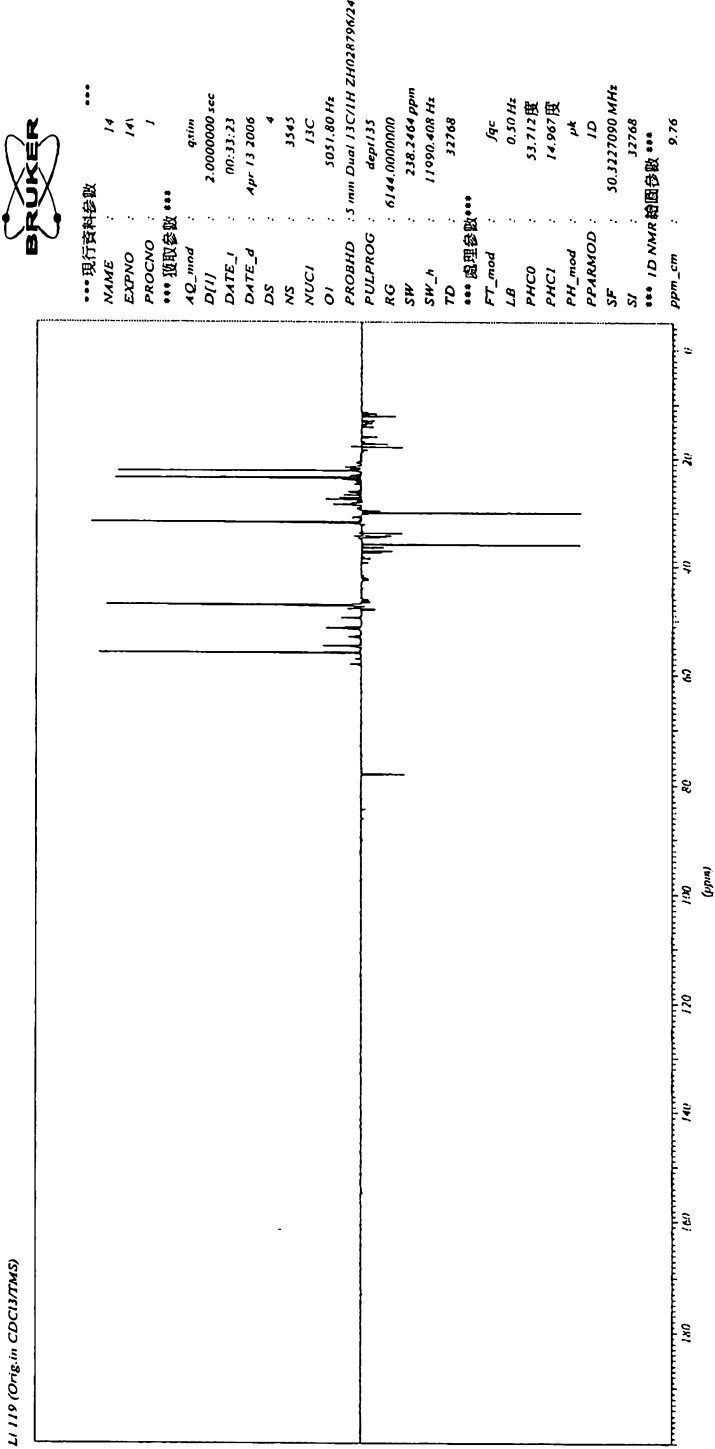


第 5 圖

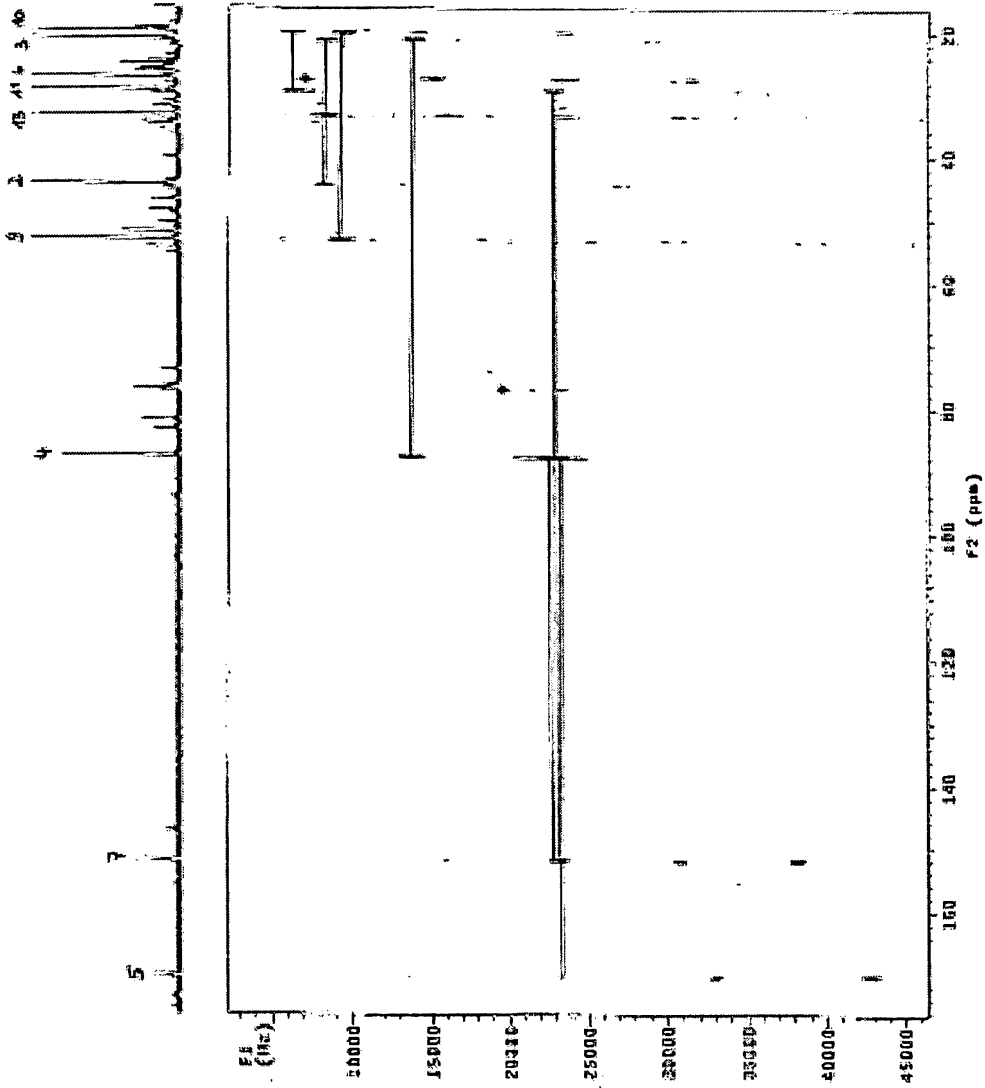
69470



第6圖

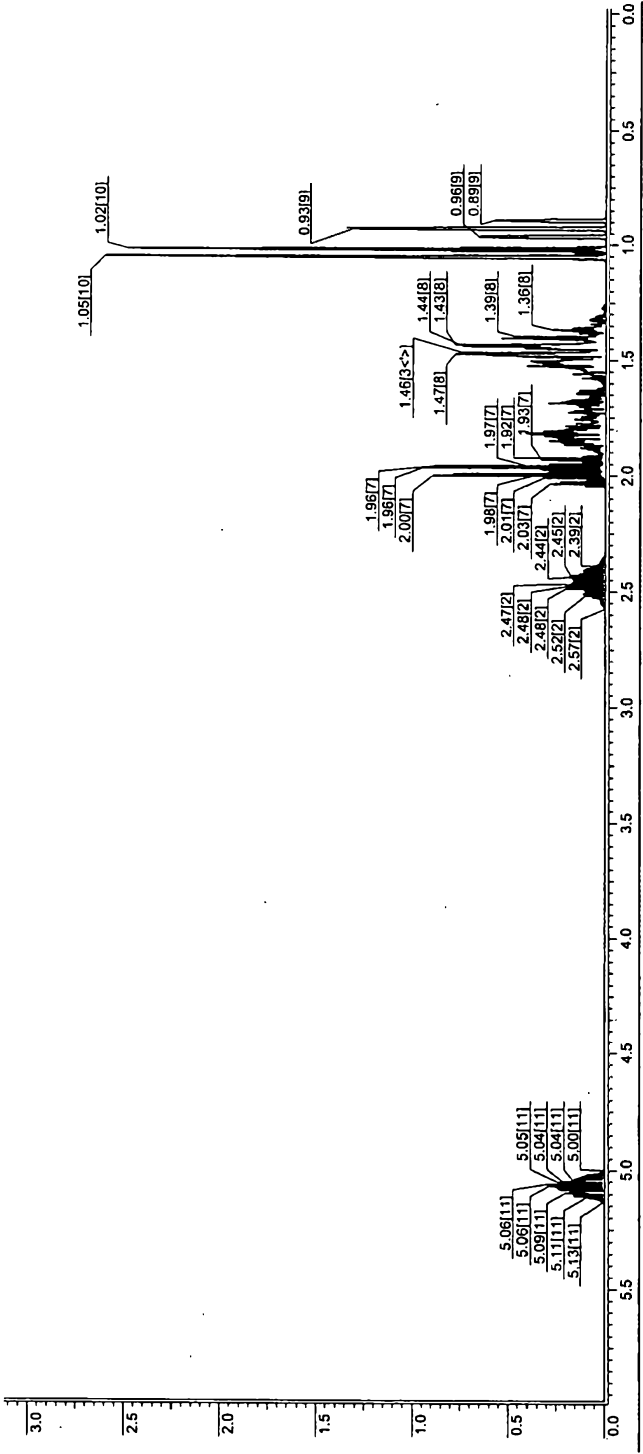
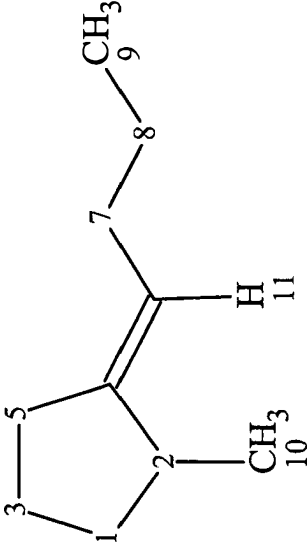


第7圖



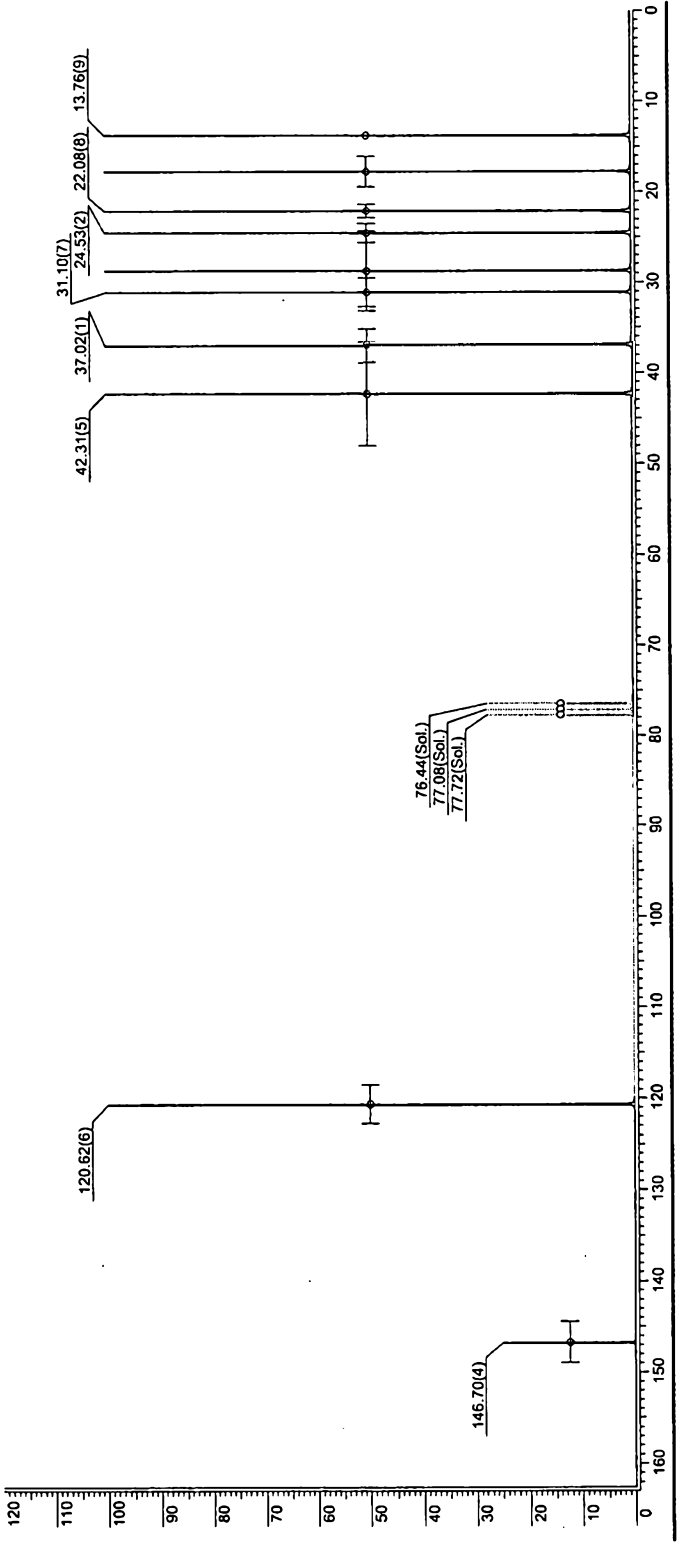
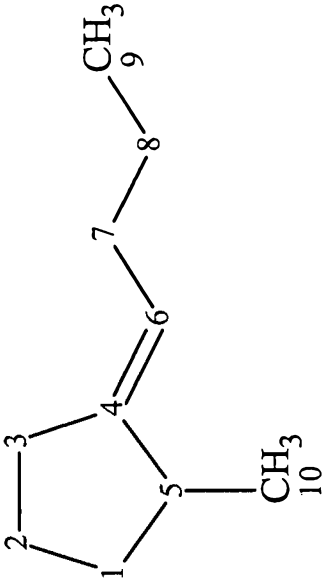
第8圖

24/Aug/2007 09:41:32 ACD/HNMR 預測器 (V.5.09)



第9圖

24/Aug/2007 09:40:07 ACD/CNMR (v.5.09)



第10圖

sp7 2-nBu-N-Me-吡咯-2-烷 (Pirrolid-2-ene)

取得時間(sec)		柱釋		由XNMR輸入		資料	
3.9584	核	1H	暫定數目	64	原始點數	16384	點數
200.13	核	13C	溫度(°C)	24.160			
COQ3	核	13C	溫度(°C)	24.160			
4139.07	核	13C	溫度(°C)	24.160			

b.p. 188C 1 bar

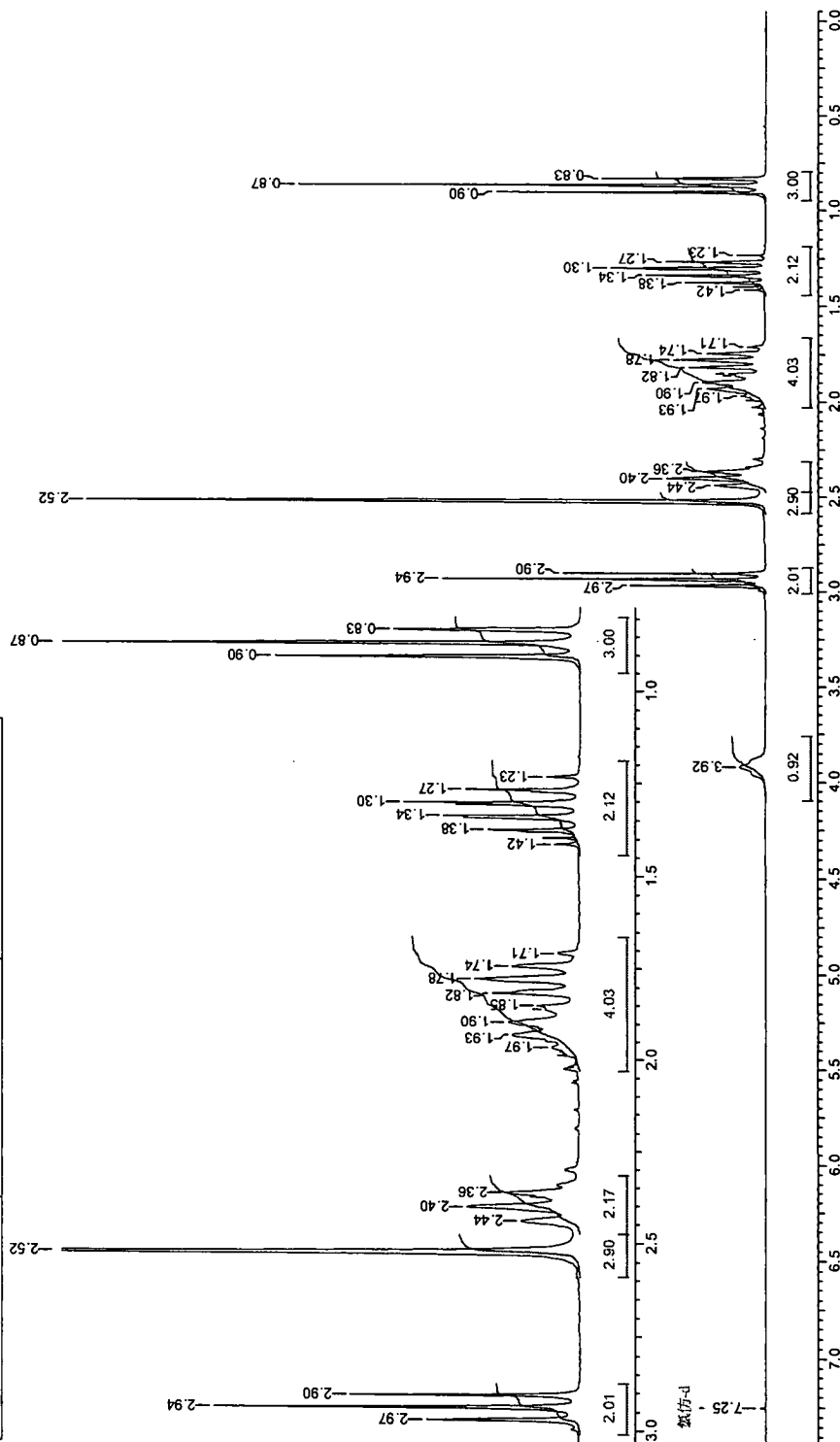


圖
11
第

sp7 2-nBu-2-吡咯烷 (2-Pirolidene)

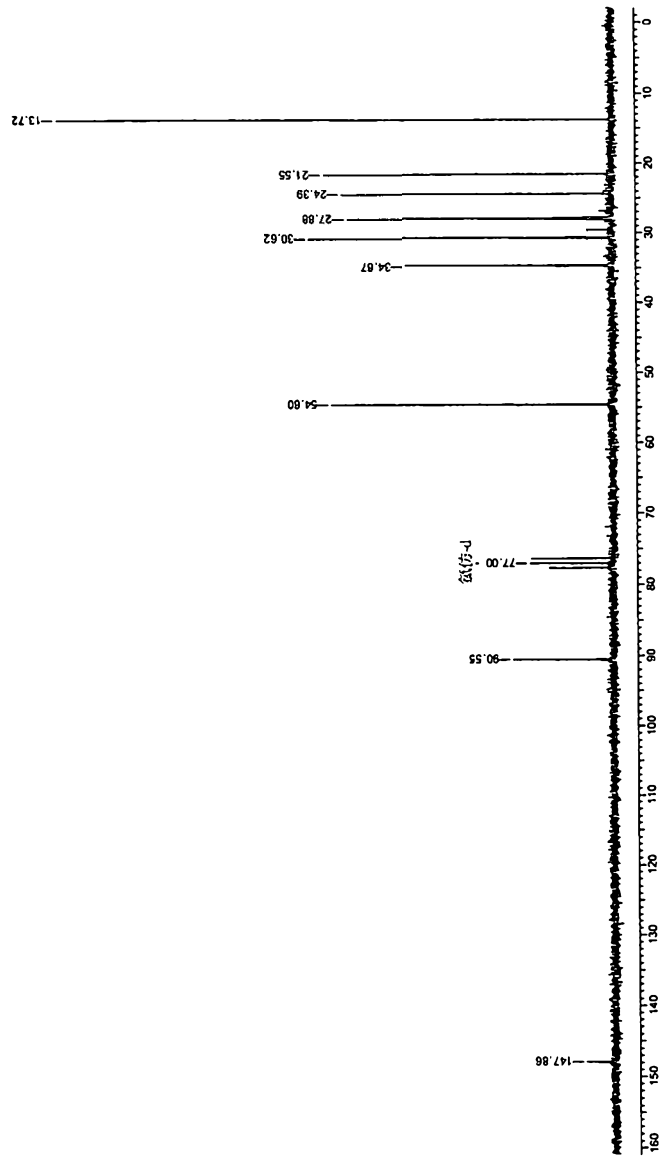
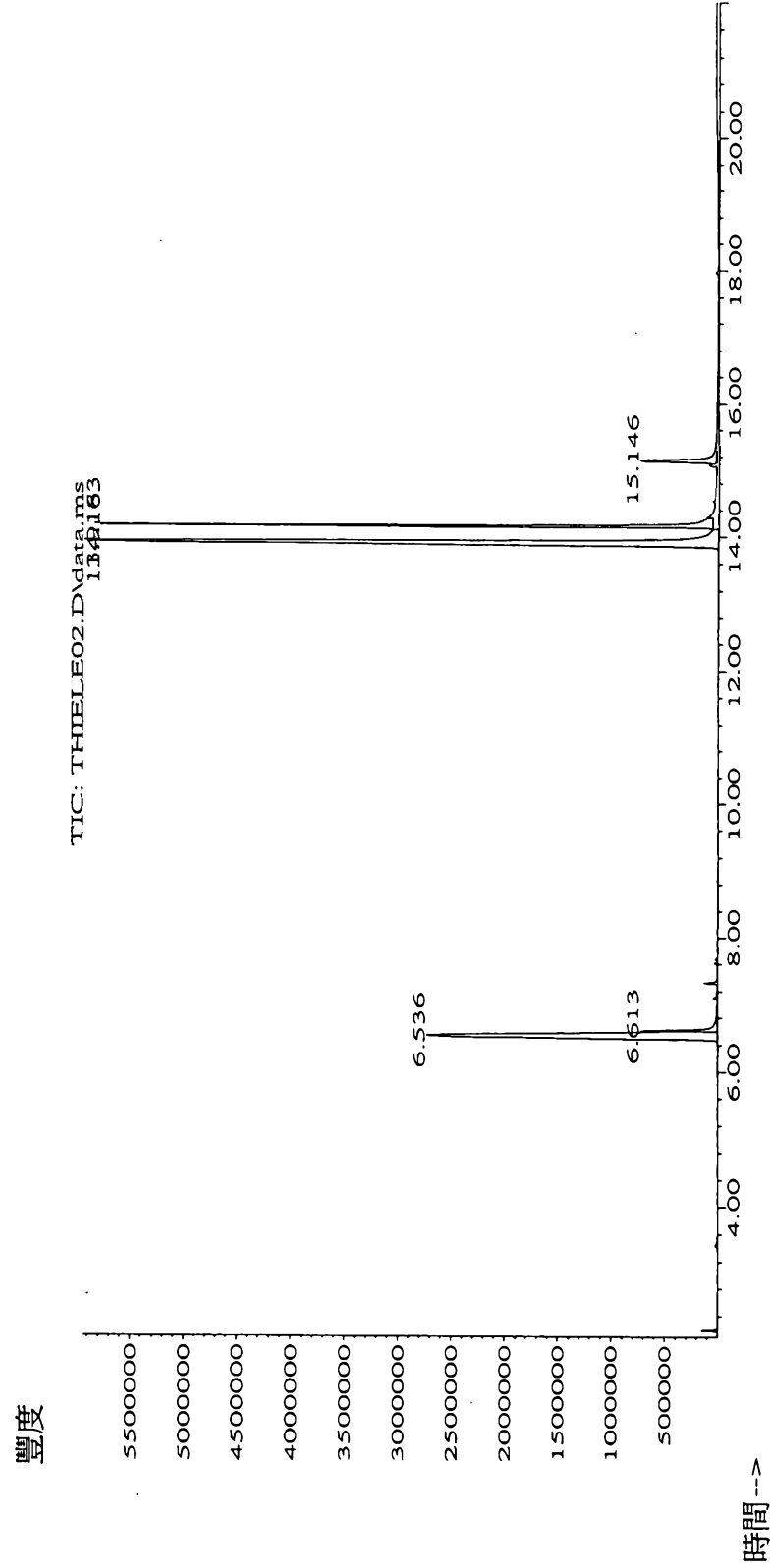
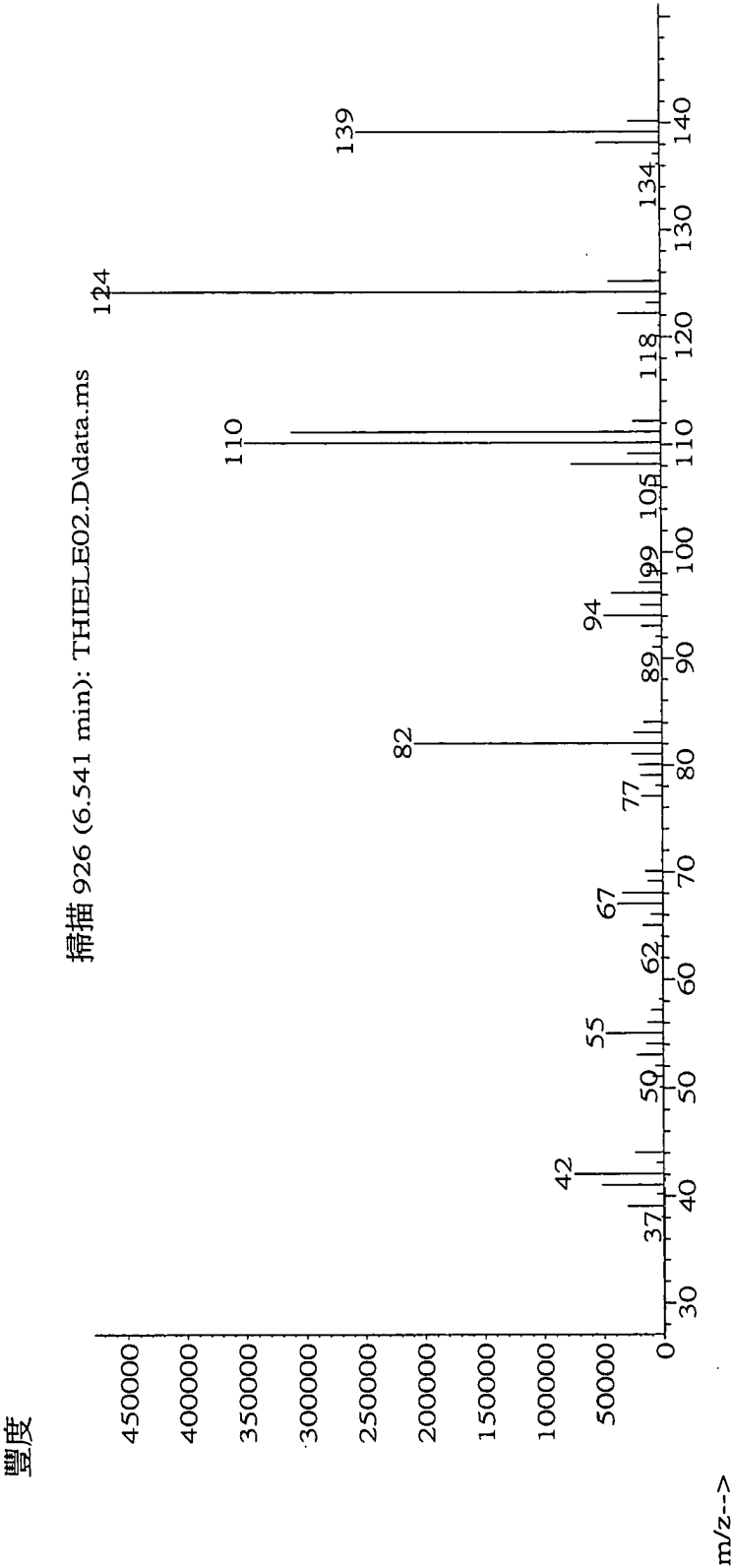
[illegible]

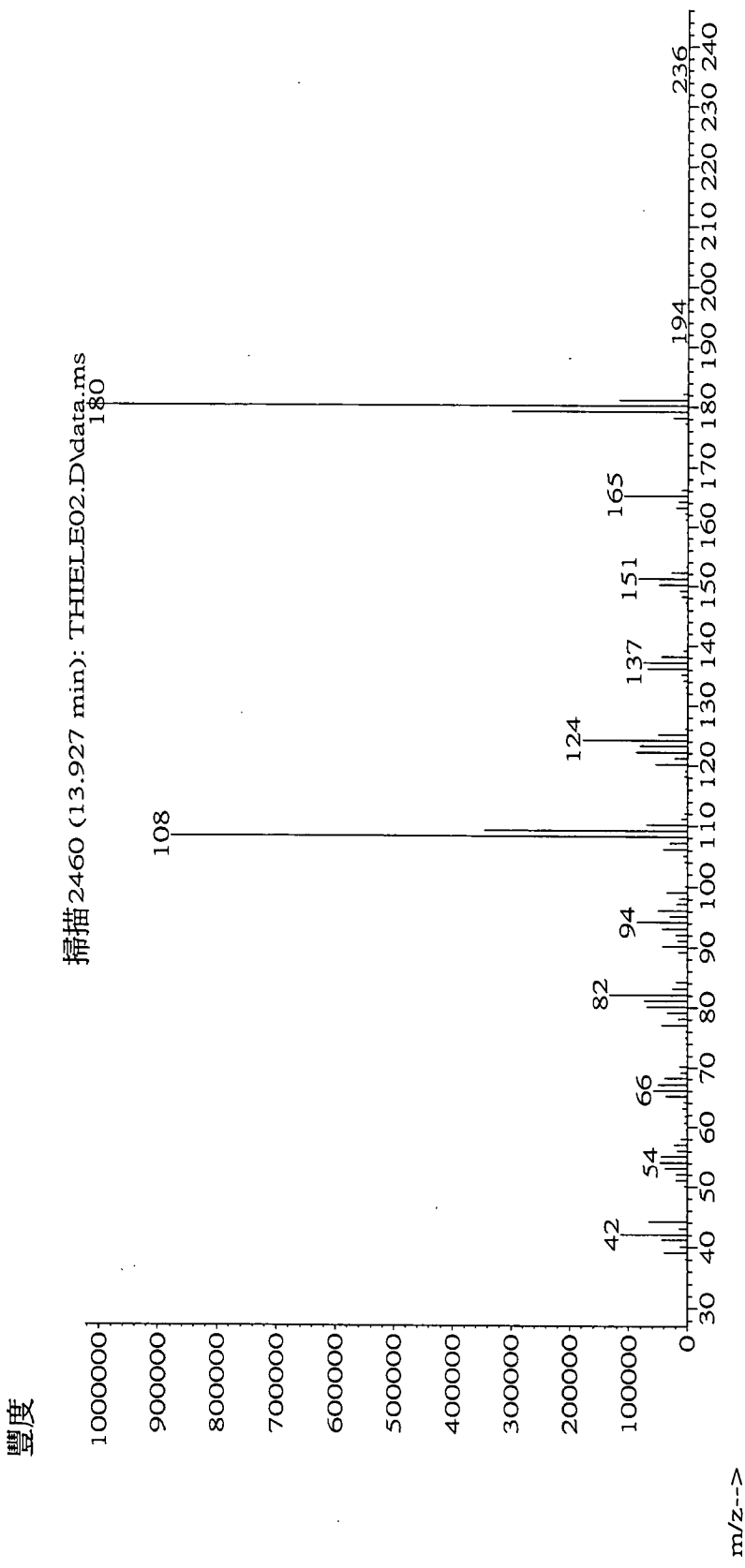
圖
第12



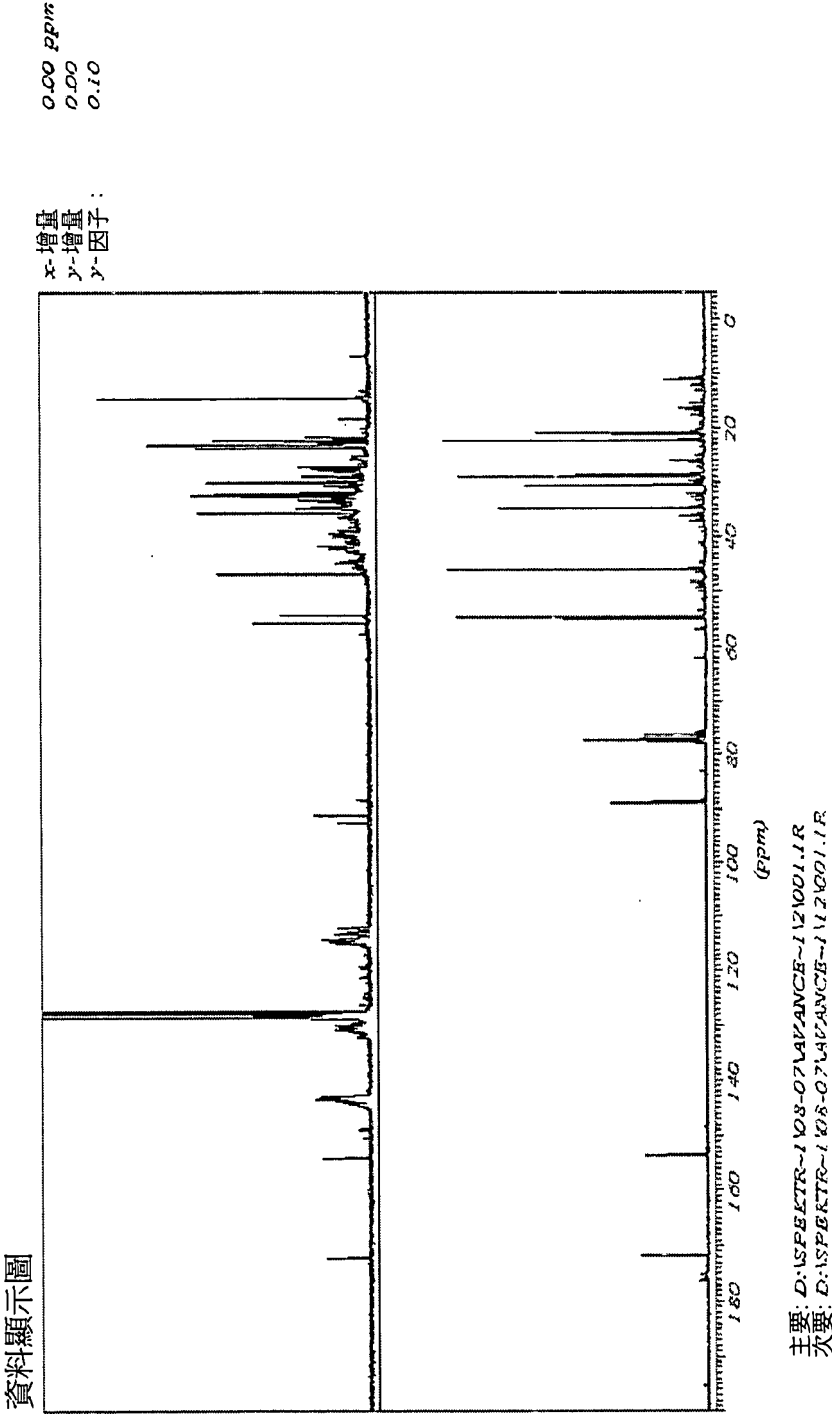
第13圖



第14圖



第15圖



第16圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)