



(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 201038674 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099106125

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08L9/06 (2006.01) C08L21/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/19 美國 61/161,680

(71)申請人：陶氏全球科技股份有限公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國

(72)發明人：哈曼 艾佛馬瑞 HAMANN, EVEMARIE (DE)；巴托席克 哈根 BARTOSSEK,
HAGEN (DE)；凱瑟坎普 喬勤 KIESEKAMP, JOACHIM (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：5 項 圖式數：6 共 52 頁

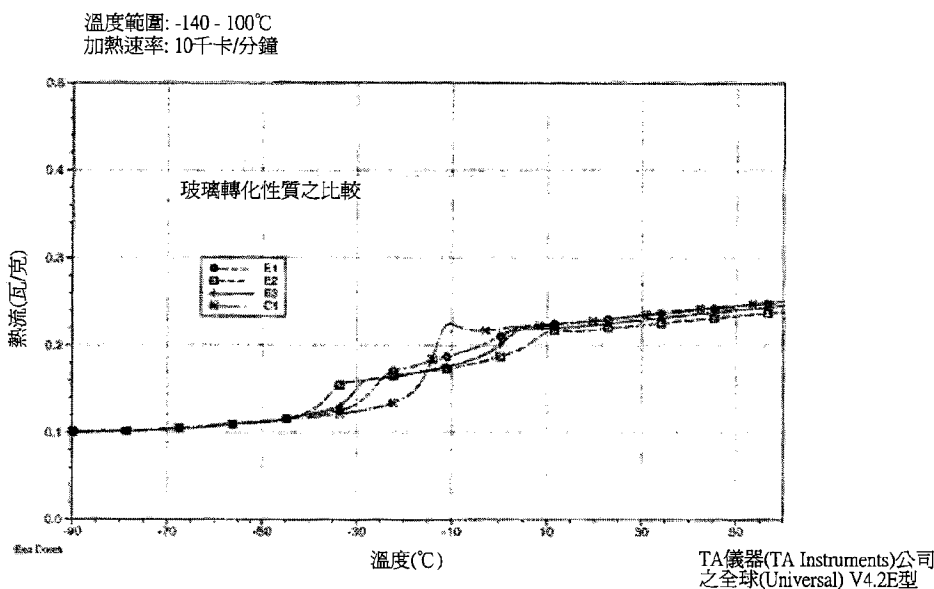
(54)名稱

併合有新穎苯乙烯之苯乙烯丁二烯橡膠

STYRENE BUTADIENE RUBBER WITH NOVEL STYRENE INCORPORATION

(57)摘要

本發明係有關於 SBR 橡膠的改良型組成物。該改良型組成物展現諸如滾動阻力、HBU、磨損、抓地力及/或撕裂等特性之充分或改良的均衡。該組成物可以一有效率、具成本效益之方式製成。





(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 201038674 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099106125

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08L9/06 (2006.01) C08L21/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/19 美國 61/161,680

(71)申請人：陶氏全球科技股份有限公司(美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (US)
美國

(72)發明人：哈曼 艾佛馬瑞 HAMANN, EVEMARIE (DE)；巴托席克 哈根 BARTOSSEK,
HAGEN (DE)；凱瑟坎普 喬勤 KIESEKAMP, JOACHIM (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：5 項 圖式數：6 共 52 頁

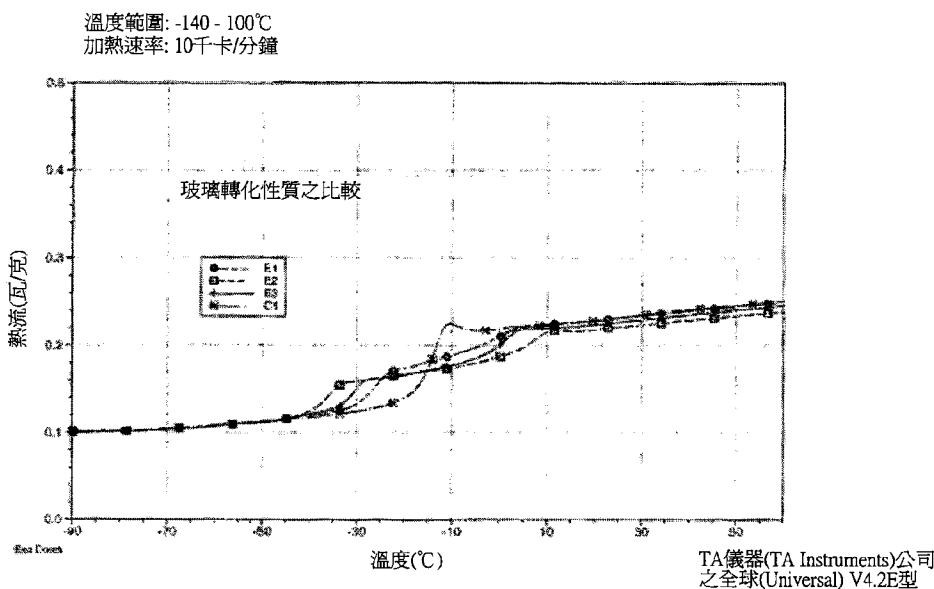
(54)名稱

併合有新穎苯乙烯之苯乙烯丁二烯橡膠

STYRENE BUTADIENE RUBBER WITH NOVEL STYRENE INCORPORATION

(57)摘要

本發明係有關於 SBR 橡膠的改良型組成物。該改良型組成物展現諸如滾動阻力、HBU、磨損、抓地力及/或撕裂等特性之充分或改良的均衡。該組成物可以一有效率、具成本效益之方式製成。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種改良型苯乙烯丁二烯橡膠，其包含一個高苯乙烯部分與一個低苯乙烯部分。

【先前技術】

發明背景

包含溶液苯乙烯丁二烯橡膠(SSBR)之組成物通常與第二種橡膠諸如順式丁二烯橡膠(BR)或天然橡膠(NR)組合用於如輪胎面之該等品項。該組成物諸如生熱性(HBU)、滾動阻力、抓地力及/或撕裂的特性，據信受到SSBR的組成如所併合的丁二烯之苯乙烯與乙烯基含量之重大影響。典型地，增加苯乙烯含量、乙烯基含量或二者可改善如抓地力、撕裂及/或煞車性能之性質，但使得如HBU、滾動阻力及/或耐磨損性之性質變差。

已嘗試不同的方法與組成物，以試圖改變所產生的聚合物及增進諸如濕抓地力與磨損之特性的均衡。如EP 1637353所述，可使用充油型高苯乙烯、低乙烯基SSBR與順式聚丁二烯、氧化矽、加工用油及有機矽化合物之混合物，以試圖平衡該等性質。然而，仍需要當與天然橡膠及/或作為填料的碳黑組合時具有改良的抓地力與滾動阻力性質之附加化合物。

DE3108583提出以一種聚合苯乙烯與丁二烯之方式，藉此將所具有的苯乙烯比例高於標的聚合物的最終比例之

一部份的單體，置入含有溶劑的反應區。同時，在一特定時間，將含有與標的聚合物相同或較低的苯乙烯重量比例之一種苯乙烯/丁二烯混合物，加料至反應區。所產生的聚合物係以一種雙官能偶合劑偶合。偶合效率約為50%。不幸地，所產生的聚合物在鏈末端具有較高的苯乙烯含量，及在聚合物鏈的中間部分具有較低的苯乙烯含量。該苯乙烯區塊通常造成HBU與滾動阻力性質不足。

DE2247470提議使用一種二鋰基起始劑，及以高於或相當於聚合作用生長速率之一速率，將單體混合物加料至反應區。不幸地，該等二鋰基起始劑不具成本效益，及所產生的聚合物通常在聚合物鏈的末端具有小型的苯乙烯區塊。該等區塊可造成滾動阻力及/或HBU不足。

在DE1300239中，在含有一起始劑、溶劑及聚合作用期間所維持之由一特定比例的二種單體所組成之一單體混合物之一反應區中，添加一種較快速的反應單體。不幸地，所產生之聚合物所具有的苯乙烯含量在長的聚合作用時間內僅略為增加。

因此，需要SSBR組成物的改良型組成物。若該等改良型組成物在諸如滾動阻力、HBU、磨損、抓地力及/或撕裂等特性方面展現充分或改進的均衡，則適合需要。若該等組成物能以有效率、具成本效益之一方式製成，則更適合需要。

有利地，已發現符合前述的多項需求及亦具有其他適合需要的特性之SSBR的改良型組成物及其等的製造方法。

【發明內容】

發明概要

在一實施例中，本發明的一組成物包含一種苯乙烯丁二烯橡膠。該苯乙烯丁二烯橡膠在任何硫化作用之前之特徵在於下列一或多項：(a)在一聚合物鏈中之彼此不相容的二或多個部分；或(b)差異至少約 6°C 之二或多個玻璃轉化溫度；或(c)差異至少超過約 $0.65(\text{焦耳}/\text{立方公分})^{0.5}$ 之二或多個 $\delta(\text{SBR})$ 值；或(d)二或多個部分的苯乙烯含量之差異至少約為20重量百分比，以橡膠總重為基礎。該苯乙烯丁二烯橡膠包含至少一個與第二橡膠(如用於輪胎面組成物中之一橡膠)相容的部分，及包含與該相同的第二橡膠不相容之一個部分。

在另一實施例中，本發明係有關於製造苯乙烯丁二烯橡膠之一種方法。該方法包括在足以在一實施例中以高於約80%、在另一實施例中以高於約88%及在另一實施例中以高於約99%之單體轉換作用製得苯乙烯丁二烯橡膠的第一部分之聚合條件下，在一種單鋰基起始劑、一種隨機化劑及一溶劑之存在下，首先將苯乙烯與丁二烯以苯乙烯：丁二烯的第一莫耳比加料至一反應器中。接著，在足以藉由聚合作用以所添加的總單體為基礎之高於約95%、在另一實施例中以高於約98%及在另一實施例中以高於約99%的最終單體轉換作用製得苯乙烯丁二烯橡膠的第二部分之聚合條件下，在苯乙烯丁二烯橡膠的該第一部分、隨機化劑及溶劑之存在下，在反應器中以第二莫耳比添加苯乙烯、

丁二烯或其一混合物。選擇第一與第二莫耳比，藉此製造特徵在於下列一或多項之苯乙烯丁二烯橡膠：a)在一聚合物鏈中之彼此不相容的二或多個部分；或(b)差異至少約 6°C 之二或多個玻璃轉化溫度；或(c)差異至少超過約 0.65 (焦耳/立方公分) $^{0.5}$ 之二或多個 δ (SBR)值；或(d)二或多個部分的苯乙烯含量之差異至少約為20重量百分比，以橡膠總重為基礎。該苯乙烯丁二烯橡膠包含至少一個與第二橡膠(如用於輪胎面組成物中之一橡膠)相容的部分，及包含與該相同的第二橡膠不相容之一個部分。

圖式簡單說明

第1圖顯示第1比較例聚合物(C1)與第1至3例聚合物(E1至E3)之苯乙烯丁二烯橡膠的玻璃轉化性質。

第2圖顯示第1與2比較例聚合物(C1與C2)與第4例聚合物(E4)之苯乙烯丁二烯橡膠的玻璃轉化性質。

第3圖顯示第1比較例聚合物(C1)與第1例聚合物(E1)在一溫度範圍之損失正切。

第4圖顯示第1比較例聚合物(C1)與第2與3例聚合物(E2與E3)之在一溫度範圍之損失正切。

第5圖顯示第1與2比較例聚合物(C1與C2)與第4例聚合物(E4)在一溫度範圍之損失正切。

第6圖係第1例之尺寸排除層析。

【實施方式】

發明之詳細說明

“聚合物”係指藉由聚合相同或不同類型的單體所製備

之一種聚合性化合物。通用術語“聚合物”係涵蓋“同聚物”、“共聚物”、“三共聚物”等詞以及藉由聚合四或多種類型的單體所製成之聚合物。

如用於此之“組成物”，係包括構成該組成物的物質之一混合物以及反應產物、硫化產物及自該組成物的成分或物質所形成或衍生之分解產物。

如用於“一聚合物鏈中的部分”片語中之“部分”，係指單一聚合物鏈的一部份或一片段。不同的部分可相容或不相容。

如用於此之“乙烯基含量”，係指在苯乙烯丁二烯聚合物的丁二烯部分中之乙烯基質量百分比。

如用於此之“苯乙烯：丁二烯的莫耳比”，係指用於該部分的聚合作用之苯乙烯莫耳數除以用於該特定部分的聚合作用之苯乙烯與丁二烯莫耳數總和之比例。例如，在後述的第1例中，在第一部分的聚合作用中添加248.78克(2.39莫耳)的苯乙烯與247克(4.558莫耳)的丁二烯。其使得苯乙烯：丁二烯的莫耳比為 $0.3438[2.39 \text{ 莫耳} / (2.39 \text{ 莫耳} + 4.558 \text{ 莫耳})]$ 。類似地，為聚合第1例中之聚合物的第二部分，而添加48.5克(0.466莫耳)的苯乙烯與446克(8.247莫耳)的丁二烯。其使得第二部分之苯乙烯：丁二烯的莫耳比為0.0534。該二部分的莫耳比差異因此為 $0.2904(0.3438 - 0.0534)$ 。

苯乙烯丁二烯橡膠組成物

本發明的一方面係有關於包含一溶液苯乙烯丁二烯橡膠(SSBR)之一組成物。該橡膠因在任何硫化作用之前具有

下列一或多項而具獨特性:(a)在一聚合物鏈中之彼此不相容的二或多個部分;或(b)差異至少約 6°C 之二或多個玻璃轉化溫度;或(c)差異至少超過約 $0.65(\text{焦耳/立方公分})^{0.5}$ 之二或多個 $\delta(\text{SBR})$ 值;或(d)二或多個部分的苯乙烯含量之差異至少約為20重量百分比。就(b)而言,在具有三或多個玻璃轉化溫度之情況下,則差異最大的二者應相差至少約 6°C ,不論第三個或附加的玻璃轉化溫度為何。類似地,就(c)而言,在三或多個 $\delta(\text{SBR})$ 值之情況下,則差異最大的二者應相差至少超過約 $0.65(\text{焦耳/立方公分})^{0.5}$,不論第三個或附加的 $\delta(\text{SBR})$ 值為何。而就(d)而言,在具有苯乙烯含量不同的三或多個部分之情況下,則差異最大的二者應相差至少約20重量百分比,不論第三個或附加的部分為何。在一實施例中,該橡膠具有(a)至(d)特徵中之一者。在另一實施例中,該橡膠具有(a)至(d)特徵中之二者。在另一實施例中,該橡膠具有(a)至(d)特徵中之三者。在另一實施例中,該橡膠具有(a)至(d)特徵中之四者。該苯乙烯丁二烯橡膠的獨特之處,亦在於其包含至少一個與第二橡膠(如用於輪胎面組成物中之一橡膠)相容的部分,及包含與該相同的第二橡膠不相容之一個部分。

上述苯乙烯丁二烯橡膠的特性,係指在任何硫化作用之前之特性。依所欲用途而定,本發明的苯乙烯丁二烯橡膠可硫化或不硫化。在所欲者係將苯乙烯丁二烯橡膠硫化之情況下,該硫化作用可能影響該等特性。該等特性受影響之程度,部分將依特定組成物及其性質以及硫化作用的

性質與類型而定。

藉由“不相容的”或“非相容的”係指二或多個部分或組分不互溶。另一方面，藉由“相容的”係指二或多個部分或組分互溶。就前述的其他特性而言，採用嫻熟技藝者所用及/或詳述於下列實例中之測量方法。聚合物的互溶性通常藉由調查玻璃轉化作用而判定，例如S. Krause於期刊“Pure & Applied Chem.”第58期第12號第1553-1560頁乙文中所述。互溶的聚合物應僅具有單一玻璃轉化溫度，如藉由例如膨脹測量法、動態機械法、介電法、折射率與溫度之關係、微差掃描熱量測定法(DSC)、微差熱分析或放射掃描熱量測定法所測得。

就本發明的目的而言，採用DSC以表徵原SSBR的部分相對於彼此之不互溶性或互溶性；同時使用硫化化合物的損失正切之測量，以測定該苯乙烯丁二烯橡膠是否包含至少一個與該相同的第二橡膠不相容的部分。就DSC方法而言，出現一個以上的玻璃轉化溫度係顯示在SSBR組成物中存在不互溶部分。以僅出現一個玻璃轉化溫度，作為該聚合物鏈的部分之相容性亦即互溶性之證明。

使用如下列測試方法中所述之依溫度而定之硫化化合物的損失正切測量，以表徵該苯乙烯丁二烯橡膠是否包含至少一個與該相同的第二橡膠不相容的部分。若出現至少二個最大值，則顯示SSBR的至少一個部分係與該相同的第二橡膠不相容。若為所欲，可依據Schuster等人於期刊“Rubber Chem. Technology”第69期(1996年)第769頁乙文，

自該組成物計算該SSBR的各部分之以(焦耳/立方公分)^{0.5}為單位的一溶解度參數 δ (SBR)。該參數可用於評估該SSBR的部分與其他橡膠如可用於該組成物中之一種第二及/或一種第三橡膠之互溶性。在硫化作用之際，藉由在該溫度的損失正切歷程中之至少二個最大值表徵該硫化組成物，可為適合需要的。

換言之，所欲者係本發明的SSBR之一部分與硫化組成物中的第二橡膠相容，同時本發明的SSBR之另一部分與硫化組成物中的第二橡膠不相容。前述的溶解度參數係用於評估第二橡膠與本發明的SSBR之各部分的相容性之所欲方法。本發明的SSBR之一部分的溶解度參數與第二橡膠的溶解度參數之間的差異之絕對值應低於0.65，亦即第二橡膠係與SSBR的該特定部分互溶。本發明的SSBR之另一部分的溶解度參數與第二橡膠的溶解度參數之間的差異之絕對值應高於0.65，亦即該第二部分係與第二橡膠不互溶。

若假設下列各項作為一實例： $d(\text{SBR的第1部分})=16.5$ (焦耳/立方公分)^{0.5}， $d(\text{SBR的第2部分})=17.8$ (焦耳/立方公分)^{0.5}及 $d(\text{順式BR})=16.97$ (焦耳/立方公分)^{0.5}。則為評估本發明的SSBR之第一部分與第二橡膠如順式BR之相容性，取絕對值 $[d(\text{SBR的第1部分})-d(\text{順式BR})]=$ 絕對值 $[16.5-16.97]=0.47$ ，其顯示第1部分係相容的。類似地，為評估本發明的SSBR之第二部分與第二橡膠如順式BR之相容性，取絕對值 $[d(\text{SBR的第2部分})-d(\text{順式BR})]=$ 絕對值 $[17.8-16.97]=0.83$ ，其顯示第2部分係不相容的。

如先前所述，在一些實施例中，該SSBR之特徵可在於所具有的二或多個玻璃轉化溫度之差異至少約 6°C 。在一些實施例中，該二或多個玻璃轉化溫度的差異較佳可至少為 8°C ，或更佳至少 9°C 。如下列測試方法所述，測量與計算玻璃轉化溫度 T_g 。

在一些實施例中，該SSBR之特徵可在於所具有的二或多個 $\delta(\text{SBR})$ 值之差異至少約為 $0.65(\text{焦耳}/\text{立方公分})^{0.5}$ ；在另一實施例中至少約為 $0.70(\text{焦耳}/\text{立方公分})^{0.5}$ ；及在另一實施例中至少約為 $0.75(\text{焦耳}/\text{立方公分})^{0.5}$ 。類似地，在一些實施例中，該SSBR之特徵可在於所具有的二或多個部分之苯乙烯含量的差異至少約為20重量百分比，或在另一實施例中至少約25重量百分比。在一些實施例中，該苯乙烯丁二烯橡膠在聚合物鏈中所包含之一部分的苯乙烯含量係自約0至約27重量百分比，及該聚合物鏈中之第二部分的苯乙烯含量係自約21至約70重量百分比。類似地，在一些實施例中，該苯乙烯丁二烯橡膠在聚合物鏈中所包含之第一部分係與該聚合物鏈中之第二部分不相容，其中該第一部分相對於該第二部分之重量比例係自約90:10至約10:90。

依所欲應用而定，SSBR可具有與該SSBR摻合之一或多種其他橡膠及/或添加劑。其他適用的橡膠例如包括選自由天然橡膠、順式聚丁二烯、乳化聚合型苯乙烯-丁二烯橡膠、高乙烯基聚丁二烯及其混合物所組成之群組的該等橡膠。特佳的添加劑例如包括填料，如碳黑、氧化矽及其混合物。

本發明亦提供一物件，其包含自本發明之一組成物所形成的至少一組分。

在一實施例中，該一物件係一輪胎。

SSBR的慕尼(Mooney)黏度(ML1+4)係依用於製造該SSBR之單體量與方法而異。在一實施例中，該苯乙烯丁二烯橡膠的特徵在於在100°C的ML1+4至少約為20，較佳至少約為40，至多為120，較佳至多為100。

若為一特定應用所欲，SSBR可藉由任一便利方法偶合及/或將鏈末端官能化。該等方法包括該等述於例如參考文獻US20080287601中者。偶合量可依SSBR的所欲性質與應用而異。在許多應用中，該SSBR的偶合量較佳至多約為40重量%，以總重為基礎。類似地，可藉由任一便利方法達成該SSBR的一或多個部分之鏈末端官能化作用。已發現就一些應用而言，特佳係在該苯乙烯丁二烯橡膠的一或多個部分進行鏈末端官能化作用，而該等部分的苯乙烯含量係低於該苯乙烯丁二烯橡膠之一個未進行鏈末端官能化的部分。其在一些情況下可獲致更適合需要的損失正切，例如當比較下列第2例與第3例的損失正切時所示。

可採用任一適宜方法，以製造本發明的SSBR。一種特別適用的方法包括足以在以該步驟所添加的單體為基礎之高於約80%、在另一實施例中以高於約88%及在另一實施例中以高於約99%之單體轉換作用製得苯乙烯丁二烯橡膠的第一部分之聚合條件下，在一種單鋰基起始劑、一種隨機化劑及一溶劑之存在下，首先將苯乙烯與丁二烯以苯乙

烯：丁二烯的第一莫耳比加料至一反應器中。該單體不需在開始之際一次全部添加。反之，部分的單體可依據不同的反應速率而在聚合作用期間以遞增方式添加，以助於將該聚合物鏈之第一部分中的莫耳比維持在所欲的水平。

接著，在足以藉由聚合作用以高於以所添加的總單體為基礎之約95%、在另一實施例中以高於約98%及在另一實施例中以高於約99%的最終單體轉換作用製得苯乙烯丁二烯橡膠的第二部分之聚合條件下，在苯乙烯丁二烯橡膠的第一部分、隨機化劑及溶劑之存在下，將第二莫耳比之苯乙烯、丁二烯或其一混合物加料至反應器中。如先前的步驟，不需在同一時間添加所需的所有單體量。反之，該單體可依據不同的反應速率而在聚合作用期間以遞增方式添加，以助於將該聚合物鏈之第二部分中的莫耳比維持在所欲的水平。有利地，選擇第一與第二莫耳比，藉此製造特徵在於下列一或多項之苯乙烯丁二烯橡膠：a)在一聚合物鏈中之彼此不相容的二或多個部分；或(b)差異至少約 6°C 之二或多個玻璃轉化溫度；或(c)差異至少超過約 0.65 (焦耳/立方公分)^{0.5}之二或多個 δ (SBR)值；或(d)二或多個部分的苯乙烯含量之差異至少約為20重量百分比。該苯乙烯丁二烯橡膠包含至少一個與第二橡膠相容的部分，及包含與該相同的第二橡膠不相容之一個部分。

已發現所採用的苯乙烯：丁二烯之第一與第二莫耳比之間的差異若自約0.155至約0.5，則特別適用。類似地，特別適用的隨機化劑可包括例如四亞甲二胺、四氫呋喃、二

四氫呋喃基丙烷、甘醇二乙醚、乙基四氫呋喃基醚、三級丁基乙基甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚及其混合物。適用的偶合劑可包括例如四氯化錫、四氯化矽、矽烷氧化物及其混合物。適用的鏈末端官能化作用劑可包括例如該等選自由胺類、醯胺類、硫乙二醇類、矽烷氧化物、矽烷-硫化物改質劑及其混合物所組成之群組者。

雖然已就用於說明本發明之目的顯示特定的代表性實施例與細節，該方法可進行不同的改質作用與變化，而不偏離本發明的範圍。

測試方法

下列測試方法可用於本發明及後述實例中。

用以測定分子量分布之尺寸排除層析法

以聚苯乙烯標準為基礎，各使用尺寸排除層析法(SEC)測量聚合物的分子量、分子量分布及偶合率(CR)。將各聚合物試樣(9至11毫克)溶於10毫升的四氫呋喃中，以形成一溶液。使用0.45微米的過濾器過濾該溶液。在一個GPC管柱(具有3 PLgel型10微米MIXED-B管柱之惠普(Hewlett Packard)系統1100)中，添加100微升的試樣。使用折射率檢測作用，作為用於分析分子量之檢測器。基於來自聚合物實驗室(Polymer Laboratories)的EasiCal PS1(簡便型(Easy)A與B)聚苯乙烯標準之校準作用，以聚苯乙烯方式計算分子量。依管柱的解析度而定，可偵測到2、3或4個峰。面積最大及滯留時間最長之峰面積，係對應於非偶合聚合物的量。在高解析度，可得到四個峰。面積最大及滯留時間最

長之最高峰，係代表非偶合線型聚合物的量。分子量 $M_p(PS)$ 係指分子量 $M_{w,top}$ (在最高強度的 M_w (質量))，即以聚苯乙烯方式所計算之該線型非偶合聚合物之具分子的最高質量之 M_w 值。具有較高分子量之較小型峰，係代表偶合聚合物。以包括非偶合聚合物之所有峰的總面積為基礎，以對應於偶合聚合物的所有偶合峰之面積總和的質量分率方式，計算偶合率。

作為一計算實例，在第1例的情況下，如第6圖的SEC所示，觀察到二個不同的峰。在19.142分鐘的滯留時間觀察到面積為 $6.29356E5$ nRIU*s之最高峰，及其代表全體的非偶合聚合物。以聚苯乙烯標準為基礎，測定分子量 M_p 為244412克/莫耳。在17.640分鐘的滯留時間觀察到面積為 $1.84576E5$ nRIU*s之第二峰。該峰代表全體的偶合聚合物。以偶合聚合物的峰面積除以總面積，計算而得第1例的偶合率為22.68% ($CR=1.84576E5$ nRIU*s/($1.84576E5$ nRIU*s + $6.29356E5$ nRIU*s)*100%=22.68%)。例如可藉由自SEC結果計算分子量之軟體，完成該計算作用。在第1例的情況下，使用供LCRev.A.10.02[1757]用之來自安捷倫科技(Agilent Technologies)公司化學工作站(Chem. Station)的喜麗仕(Cirrus) GPC試樣報告(面積報告)。

用於測量單體轉換作用之重力分析

經由測量聚合作用期間之聚合物溶液的固體物濃度，而測定單體轉換作用。分別地，就第一部分而言藉由

$$TSC_{\text{最大值, 第1部分}} = (\sum m_{iBd, \text{第1部分}} + \sum m_{iSt, \text{第1部分}}) / ((\sum m_{iBd, \text{第1部分}} + \sum m_{iSt, \text{第1部分}}) / TSC_{\text{最大值, 第1部分}})$$

$+\sum m_{iSt, \text{第1部分}} + m_{TMEDA} + m_{NBL} + m_{\text{環己烷}}) * 100\%$ 及就最終聚合物而言藉由 $TSC_{\max} = (\sum m_{iBd} + \sum m_{iSt}) / ((\sum m_{iBd} + \sum m_{iSt} + m_{TMEDA} + m_{NBL} + m_{\text{Cyclohexan}} + m_{\text{偶合劑}} + m_{\text{改質劑}}) * 100\%$ ，在所添加的所有丁二烯 $\sum m_{iBd}$ 與苯乙烯 $\sum m_{iSt}$ 之100重量%轉換作用，獲得最大固體物含量。依所預期的單體轉換作用而定，自反應器取出約1克至10克之一聚合物溶液試樣，及直接置入一個裝有50毫升乙醇的200毫升錐形燒瓶中。裝有乙醇的錐形燒瓶重量在採樣前經測定為“A”，在採樣後測定為“B”。藉由在一稱重過的濾紙(芒克特(MUNKTELL)公司之Ø90毫米與重量為C的微玻璃纖維紙)上過濾，自乙醇中移除沈澱的聚合物，在140°C乾燥，使用水分測定儀HR73(梅特勒-托利多(Mettler-Toledo)公司)直至達到恆定質量為止。使用第5項標準。最後，施用第二乾燥階段，使用第4項關閉標準，而得濾紙上之乾燥試樣的最終質量“D”。以“ $TSC = (D - C) / (B - A) * 100\%$ ”，計算試樣中的聚合物含量。最後，係以“ $TSC / TSC_{\text{最大值, 第1部分}} * 100\%$ ”計算第一部分的單體轉換作用，及以“ $TSC / TSC_{\text{最大值}} * 100\%$ ”計算最終單體轉換作用。

用於測量減量後的揮發物之重力分析

在120°C乾燥約5克的聚合物試樣，使用鹵素水分測定儀HR73(梅特勒-托利多(Mettler-Toledo)公司)，直至獲得以聚合物的總量為基礎之低於0.5重量%的殘留水分值。

1H-NMR

使用布魯克(BRUKER)公司的Avance 200型NMR光譜

儀與一個5毫米的雙重型(Dual)探針，遵循ISO 21561-2005，使用 $^1\text{H-NMR}$ 測量乙烯基與苯乙烯含量。使用重量比例為0.05%：99.95%的 CDCl_3/TMS 作為溶劑。

DSC(Tg)

如ISO 11357-2 (1999)中所述之 T_{mg} ，測量與計算玻璃轉化溫度Tg，除了使用10千卡/分鐘的加熱速率之外。使用下列條件：

試樣重量：約11毫克

試樣容器：標準鋁盤

溫度範圍：(-140...100) $^{\circ}\text{C}$

加熱速率：10千卡/分鐘

冷卻速率：自然冷卻

沖洗用氣體：20毫升/分鐘的氬氣

冷卻劑：液態氮

評估方法：半高

裝置：TA儀器(TA-Instruments)公司之DSC 2920

慕尼(Mooney)黏度ML1+4 (100 $^{\circ}\text{C}$)

在阿爾發科技(Alpha-Technologies)公司的MV2000 E上，在溫度100 $^{\circ}\text{C}$ [ML1+4(100 $^{\circ}\text{C}$)]，以1分鐘的預熱時間及4分鐘的旋轉器操作時間，依據ASTM D 1646 (2004年)，測量聚合物(無填料及無油)的慕尼(Mooney)黏度。

流變性質

依據ASTM D 5289-07，使用一種無旋轉器式剪力流變計(MDR2000E)測量焦化時間(ts)與熟化時間(tx)，而在非硫

化混合試樣上測量流變性質。如ASTM D 5289-07中所說明，“tx”係達到硫化反應的x百分比轉換作用之個別所需的時間。依據ASTM D 5289-07製備試樣樣品。進行該項測量，以測定達到硫化反應的95%轉換作用所需之時間t95。使用所測定的t95，以決定用於製備供後述各試驗方法的不同試驗用之不同樣品所需的硫化時間。

抗拉強度、斷裂伸長度及在300%伸長度之模數

在茨維克(Zwick) Z010拉力測試機上使用啞鈴型鑄模C (在160°C、160至220巴及環境空氣中將樣品熟化至t95後自一個2毫米厚板衝孔)，依據ASTM D 412-06測量各(模數300)。

生熱性(HBU)

在多利(Doli)公司的‘古德里奇(Goodrich)式’撓曲計(在160°C、160至220巴及環境空氣中熟化該樣品t95+5分鐘；尺寸為高度25.4毫米及直徑17.8毫米)上，依據ASTM D 623-07的方法A測量HBU。

損失正切(Tan δ)

測量不同溫度的損失正切(Tan δ)，將非硫化聚合物配方壓成內徑60毫米及高8毫米的盤狀物。將橡膠化合物壓成(約200巴的壓力)上述金屬盤狀物之作用可移除空氣，藉此避免納入氣泡，而導致形成肉眼可見之無氣泡、均質的化合物物質。在完成硫化製程(在160°C達20分鐘以達到95%硫化轉換作用(環境空氣))之後，產生直徑60毫米與高8毫米之一均質盤狀物。自前述盤狀物鑽鑿出一樣品，其尺寸為直

徑10毫米及高度8毫米。

使用嘉波(Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH)公司(德國)所製造的動態光譜儀Eplexor 150N，以2 Hz的頻率施用0.2%的壓縮動態應變，測量損失正切(Tan δ)。在NR作為化合物中的第二橡膠之情況係在介於-70與+70°C之間之一溫度範圍，及在順式BR作為化合物中的第二橡膠之情況係在介於-120與+70°C之間之一溫度範圍，自最低溫度開始及以1千卡/分鐘增加溫度，而測量相對於溫度之損失正切歷程。

損失正切(Tan δ)(60°C 或 70°C)

分別使用損失正切(60°C)與70°C作為實驗室預測因子，以評估滾動阻力性質。該指標越小，滾動阻力越低(越低越佳)。

損失正切(Tan δ)(20°C)

在20°C使用相同設備與負載條件測量損失正切(20°C)。使用損失正切(20°C)作為抓地力性能之實驗室預測因子。指標越大，抓地抗力越佳(越高越佳)。

DIN磨損

依據ASTM D 5963-04測量DIN磨損。指標越大，耐磨性越低(DIN磨損數值越低越佳)。如損失正切(Tan δ)部分所述製備樣品。

撕裂強度

使用在熟化至t95後自一個2毫米厚板衝孔之鑄模C，依據ASTM D 624-00測量撕裂強度。

實例

參照下列實例與比較例進一步說明本發明之實施，其等係意欲代表而非限制本發明的範圍。所提供的該等實例係意欲協助瞭解本發明，及係針對該等嫻熟技藝者。所採用的特定物種、特定條件、關係等等，係意欲用以說明而非限制。如下列實例中所用的“部分”或“多個部分”及“%”之所有名稱，除非明確地提及，否則係指一重量部分或多個重量部分及重量%。

除非另外說明之，用於所有比較例與實例之成分與條件如下：使用環己烷(蒸餾過)作為一溶劑。使用1,3-丁二烯(蒸餾過)與苯乙烯(經由氫化鈣乾燥)作為單體。四甲基乙二胺(TMEDA(默克(Merck)公司))在環己烷中稀釋，及作為一隨機化劑，及作為一種乙烯基促進劑。四氯化錫(佛魯卡(Fluka)公司)亦在環己烷中稀釋，及作為一偶合劑。使用甲醇(默克(Merck)公司)作為一終止劑。2,6-二-特-丁基-4-甲苯酚(B.H.T)係來自桑維特(Sunvit)公司。在排除水分與氧的氮氣環境下，進行聚合作用。

第1比較例聚合物

在一個10公升的無氣式反應器中，添加4510.8克的環己烷、385.3克的丁二烯、171.85克的苯乙烯及14.8219毫莫耳的TMEDA，及將經攪拌的混合物加熱至35°C。然後逐滴添加正-丁基鋰，以與雜質反應直至反應混合物的顏色變成淡黃色(滴定步驟)。之後，立即經由幫浦添加對應於聚合物的標的分子量之4.34毫莫耳的正-丁基鋰配方量，以起動聚

合作用。使用添加主要的正-丁基鋰量之開始時間，作為聚合作用的開始時間。在開始添加主要的正-丁基鋰量之同時，平行地藉由經由反應器壁中的熱水之加熱或冷卻作用，以 $0.33^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率使溫度增至 55°C 的聚合溫度 T_{pm} ，以加速聚合反應及縮短反應時間。15分鐘後，取一少量試樣，以測定轉換作用及確認該組成。發現轉換作用為28.65重量%，及該聚合物係由28.3重量%之苯乙烯與65.8重量%之位於丁二烯部分中的乙烯基所組成。

之後，在60分鐘的時間以恆定的進料速率添加由278.98克的丁二烯與12.61克的苯乙烯所組成之一單體混合物。取一少量試樣，及單體轉換作用經測定為90.31重量%。該聚合物試樣的組成經分析為29.9重量%之苯乙烯與63重量%之位於剩餘丁二烯部分中的乙烯基。讓反應再進行40分鐘至完成。之後，在1分鐘內添加6.07克的丁二烯，及容許反應進行12分鐘。最後，在1分鐘內進行22.39克的丁二烯之第二次丁二烯加料，接著為15分鐘的反應時間。使用第一個丁二烯添加步驟之反應時間，添加0.3549毫莫耳的四氯化錫，以將25%的鏈偶合。使用第五個添加步驟之反應時間，添加5.0064毫莫耳的正-甲基吡咯啉酮，以將最終鏈的末端官能化。將聚合物溶液冷卻至環境溫度。在攪拌作用下，以2莫耳/莫耳的甲醇/活性起始劑比例添加甲醇，以終止反應。之後，抗氧化劑以位於環己烷中的溶液形式分散於聚合物水泥中。然後經由 100°C 的蒸汽汽提，自該溶液回收聚合物。然後將聚合物碾磨成小碎粒，在具有空氣

循環之70°C烘箱中乾燥30分鐘。最後，在空氣中的環境條件下乾燥該聚合物碎粒，直至殘餘的揮發物含量低於0.5重量%為止。

最終聚合物的組成經測定為30.9重量%之苯乙烯與62.2重量%之位於丁二烯部分中的乙烯基。三項分析顯示苯乙烯在聚合物鏈中的分布均勻，在第一部分中的苯乙烯含量與剩餘部分中的苯乙烯含量之間之差異僅約3%，如第1表中計算所得。

第1例聚合物

在一個10公升的無氣式反應器中，添加環己烷($m_{\text{環己烷}}=4504.2$ 克)、丁二烯($m_{1,\text{Bd}}=122.9$ 克)、苯乙烯($m_{1,\text{St}}=248.78$ 克)及14.8219毫莫耳的TMEDA($m_{\text{TMEDA}}=73.38$ 克之位於環己烷中的溶液)，及將經攪拌的混合物加熱至35°C。然後逐滴添加正-丁基鋰，以與雜質反應直至反應混合物的顏色變成淡黃色(滴定步驟，位於環己烷中的正-丁基鋰溶液 $m_{\text{NBL, 滴定}}=5.91$ 克)。之後，立即經由幫浦添加對應於聚合物的標的分子量之6.23毫莫耳的正-丁基鋰配方量(以位於環己烷中的溶液形式 $m_{\text{NBL, 配方}}=15.82$ 克)，以起動聚合作用。使用添加主要的正-丁基鋰量之開始時間，作為聚合作用的開始時間。在開始添加主要的正-丁基鋰量之同時，平行地藉由經由反應器壁中的熱水之加熱或冷卻作用，以0.67°C/分鐘之速率使溫度增至55°C的最終聚合溫度 T_{pm} ，以加速聚合反應及縮短反應時間。5分鐘後，在30分鐘的時間以恆定的進料速率添加丁二烯($m_{2,\text{Bd}}=79.09$ 克)，接著在30分鐘內添加

44.57克的丁二烯($m_{3,Bd}=44.57$ 克)，以聚合聚合物鏈的第一(高苯乙烯)部分。取一少量試樣，以測定轉換作用及確認該橡膠分子的第一部分之結構。

就第二部分的聚合作用而言(低苯乙烯部分)，在30分鐘內以恆定的進料速率將439.04克的丁二烯($m_{4,Bd}=439.04$ 克)與苯乙烯($m_{2,St}=48.5$ 克)一起添加至反應器中。讓反應再進行45分鐘至完成。之後，在1分鐘內添加丁二烯($m_{5,Bd}=7.08$ 克)，而後續的反應時間為28分鐘。使用丁二烯添加步驟之反應時間，添加0.3564毫莫耳的四氯化錫(以位於環己烷中的溶液形式 $m_{\text{耦合劑}}$ 為53.62克)，以將25%的鏈耦合。10分鐘後，添加5.0064毫莫耳的正-甲基吡咯啉酮(以位於環己烷中的溶液形式： $m_{\text{改質劑}}$ 為51.26克)，以將最終鏈的末端官能化。取一少量試樣，以測定轉換作用及組成。將聚合物溶液冷卻至環境溫度。在攪拌作用下，以2毫莫耳/毫莫耳的甲醇/活性起始劑比例添加甲醇，以終止反應。之後，抗氧化劑以位於環己烷中的溶液形式分散於聚合物水泥中。然後經由100°C的蒸汽汽提，自該溶液回收聚合物。然後將聚合物碾磨成小碎粒，在具有空氣循環之70°C烘箱中乾燥30分鐘。最後，在空氣中的環境條件下乾燥該聚合物碎粒，直至殘餘的揮發物含量低於0.5重量%為止。

第2比較例聚合物

在下列改變之下，重複第1例：在空的無氣式反應器中，添加4505.2克的環己烷、1170.54克的丁二烯、200.63克的苯乙烯與14.8219毫莫耳的TMEDA。

以4.96毫莫耳的丁基鋰起始反應。在5分鐘的反應時間後，在30分鐘以恆定的進料速率添加118.58克的丁二烯，以完成聚合物鏈的第一部分(高苯乙烯部分)。取一少量試樣，以測定轉換作用及確認該橡膠分子的第一部分之結構。

就第二部分(低苯乙烯部分)的聚合作用而言，在15分鐘內以恆定的進料速率將303.48克的丁二烯與86.94克的苯乙烯一起添加至反應器中，接著即在30分鐘內添加92.46克的丁二烯以及9.77克的苯乙烯。讓反應再進行20分鐘至完成。之後，在1分鐘內添加7.18克的丁二烯，而後續的反應時間為28分鐘。使用丁二烯添加步驟之反應時間，添加0.358毫莫耳的四氯化錫，以將25%的鏈偶合。10分鐘後，添加5.1679毫莫耳的正-甲基吡咯啉酮，以將最終鏈的末端官能化。

第2例聚合物

在一個10公升的無氣式反應器中，添加4526.8克的環己烷、75.5克的丁二烯、298.82克的苯乙烯及14.8219毫莫耳的TMEDA，及將經攪拌的混合物加熱至35°C。然後逐滴添加正-丁基鋰，以與雜質反應直至反應混合物的顏色變成淡黃色(滴定步驟)。之後，立即經由一幫浦添加對應於聚合物的標的分子量之6.55毫莫耳的正-丁基鋰配方量，以起動聚合作用。使用添加主要的正-丁基鋰量之開始時間，作為聚合作用的開始時間。在開始添加主要的正-丁基鋰量之同時，平行地藉由經由反應器壁中的熱水之加熱或冷卻作用，以0.67°C/分鐘之速率使溫度增至55°C之最終聚合溫度

T_{pm} ，以加速聚合反應及縮短反應時間。在5分鐘後，在30分鐘的加料時間使用恆定的進料速率，開始79.49克的丁二烯之第一加料步驟。之後未容許反應時間。使用恆定的進料速率，立即開始44.77克的丁二烯之第二添加步驟達30分鐘，以完成橡膠鏈的第一部分(高苯乙烯部分)。取一少量試樣，以測定轉換作用及確認結構。

立即開始以恆定的進料速率添加489.99克的丁二烯達30分鐘之第三添加步驟。在完成丁二烯之加料後，容許反應進行40分鐘。使用第三添加步驟的反應時間，在30分鐘後添加0.3582毫莫耳的四氯化錫，以將約25%的鏈偶合。之後，在1分鐘內進行7.18克的丁二烯之最後添加作用，接著為15分鐘的反應時間。使用最後添加步驟之反應時間，添加5.0078毫莫耳的正-甲基吡咯啉酮，以將最終鏈的末端官能化。將聚合物溶液冷卻至環境溫度。在攪拌作用下，以2毫耳/毫耳的甲醇/活性起始劑比例添加甲醇，以終止反應。之後，8.14克的Jonol以位於環己烷中的溶液形式分散於聚合物水泥中。然後經由100°C的蒸汽汽提，自該溶液回收聚合物。將聚合物碾磨成小碎粒，在具有空氣循環之70°C烘箱中乾燥30分鐘。最後，在空氣中的環境條件下乾燥該聚合物碎粒，直至殘餘的揮發物含量低於0.5重量%為止。取一少量試樣，以測定轉換作用及確認該橡膠分子的第一部分之結構。

第3例聚合物

在一個10公升的無氣式反應器中，添加4540.8克的環

己烷、481.8克的丁二烯及7.9659毫莫耳的TMEDA，及將經攪拌的混合物加熱至35°C。然後逐滴添加正-丁基鋰，以與雜質反應直至反應混合物的顏色變成淡黃色(滴定步驟)。之後，立即經由一幫浦添加對應於聚合物的標的分子量之5.29毫莫耳的正-丁基鋰配方量，以起動聚合作用。使用添加主要的正-丁基鋰量之開始時間，作為聚合作用的開始時間。在開始添加主要的正-丁基鋰量之同時，平行地藉由經由反應器壁中的水之加熱或冷卻作用，以0.67°C/分鐘之速率使溫度增至55°C的聚合溫度 T_{pm} ，以加速聚合反應及縮短反應時間。容許反應在40分鐘內完成，以聚合該聚合物鏈的第一部分(低苯乙烯部分)。取一試樣，以測定轉換作用及確認該組成。

如下聚合該聚合物鏈的第二部分：毋需移除第一部分，在同一反應器中使用恆定的進料速率添加74.48克的丁二烯與297.71克的苯乙烯，加料時間為10分鐘；接著在20分鐘內添加79.19克的丁二烯，在接著的30分鐘內添加44.49克的附加丁二烯。接著為10分鐘的進一步反應時間。

然後在1分鐘內添加6.98克的丁二烯，及容許反應再進行10分鐘。使用該步驟的反應時間添加0.4021毫莫耳的四氯化錫，以將約25%的鏈偶合。然後在1分鐘內添加7.08克的丁二烯，接著為15分鐘的反應時間。使用最後添加步驟的反應時間添加5.513毫莫耳的正-甲基吡咯啉酮，以將最終鏈的末端官能化。取一少量試樣，以測定轉換作用及確認結構。然後將聚合物溶液冷卻至環境溫度。在攪拌作用下，

以2莫耳/莫耳的甲醇/活性起始劑比例添加甲醇，以終止反應。之後，8.14克的Jonol以位於環己烷中的溶液形式分散於聚合物水泥中。然後經由100°C的蒸汽汽提，自該溶液回收聚合物。將聚合物碾磨成小碎粒，在具有空氣循環之70°C烘箱中乾燥30分鐘。最後，在空氣中的環境條件下乾燥該聚合物碎粒，直至殘餘的揮發物含量低於0.5重量%為止。

第4例聚合物

在一個10公升的無氣式反應器中，添加4525.7克的環己烷、295.15克的丁二烯、80.96克的苯乙烯與13.693毫莫耳的TMEDA，及將經攪拌的混合物加熱至35°C。然後逐滴添加正-丁基鋰，以與雜質反應直至反應混合物的顏色變成淡黃色(滴定步驟)。之後，立即經由幫浦添加對應於聚合物的標的分子量之4.67毫莫耳的正-丁基鋰配方量，以起動聚合作用。使用添加主要的正-丁基鋰量之開始時間，作為聚合作用的開始時間。在開始添加主要的正-丁基鋰量之同時，平行地藉由經由反應器壁中的熱水之加熱或冷卻作用，以0.67°C/分鐘之速率使溫度增至55°C的最終聚合溫度 T_{pm} ，以加速聚合反應及縮短反應時間。在15分鐘後，在30分鐘的時間以恆定的進料速率添加94.45克的丁二烯與9.98克的苯乙烯。容許反應再進行20分鐘至完成，以聚合該聚合物鏈的第一(低苯乙烯)部分。取一少量試樣，以測定轉換作用及確認該橡膠分子的第一部分之結構。

就第二部分(高苯乙烯部分)的聚合作用而言，在15分鐘內以恆定的進料速率將185.47克的丁二烯與191.51克的苯

乙烯一起添加至反應器中，接著在25分鐘內以恆定的進料速率添加103.72克的丁二烯與15.5克的苯乙烯。容許反應再進行20分鐘至完成。之後，在1分鐘內添加7.08的克的丁二烯，及後續的反應時間為28分鐘。

使用丁二烯添加步驟之反應時間，添加0.3555毫莫耳的四氯化錫，以將25%的鏈偶合。10分鐘後，添加4.542毫莫耳的正-甲基吡咯啉酮，以將最終鏈的末端官能化。取少量試樣，以測定轉換作用及確認結構。將聚合物溶液冷卻至環境溫度。在攪拌作用下，以2莫耳/莫耳的甲醇/活性起始劑比例添加甲醇，以終止反應。之後，抗氧化劑以位於環己烷中的溶液形式分散於聚合物水泥中。然後經由100°C的蒸汽汽提，自該溶液回收聚合物。然後將聚合物碾磨成小碎粒，在具有空氣循環之70°C烘箱中乾燥30分鐘。最後，在空氣中的環境條件下乾燥該聚合物碎粒，直至殘餘的揮發物含量低於0.5重量%為止。

第1例之代表性計算

如先前所述地完成第一部分之聚合作用後，即自反應器取出聚合物溶液的一試樣。如上述測試方法所述，測定聚合物溶液的固體物含量為9.7217%。現時所添加之用於製備第一部分的單體量為495.34克($\sum m_{\text{單體, 第1部分}} = m_{1,\text{Bd}} + m_{2,\text{Bd}} + m_{3,\text{Bd}} + m_{1,\text{St}}$ ， $m_{1,\text{Bd}}$ 為122.9克， $m_{1,\text{St}}$ 為248.78克， $m_{2,\text{Bd}}$ 為79.09克， $m_{3,\text{Bd}}$ 為44.57克)，及現時添加的化學藥品總量為5094.64克($(\sum m_{i, \text{單體, 第1部分}} \text{ 為 } 495.34 \text{ 克單體, } m_{\text{環己烷}} \text{ 為 } 4504.2 \text{ 克, } m_{\text{TMEDA}} \text{ 為 } 73.38 \text{ 克, } m_{\text{NBL}} \text{ 為 } 21.73 \text{ 克})$)。其造成第一部分所能達成的

TSC最大值為9.723%($TSC_{\text{最大值, 第1部分}}=495.34\text{克}/5094.64\text{克} * 100\%$)。第一部分的單體轉換作用經測定為 $c_{\text{現時}}=TSC/TSC_{\text{最大值}} * 100\%$ 至99.99重量%，而以聚合物鏈的第一部分形式所產生之新形成聚合物為495.29克。藉由¹H-NMR研究聚合物的組成，及發現包含46.8重量%的苯乙烯與在53.7%之位於丁二烯部分中的乙烯基單元。因此，在聚合物鏈的第一部分中併合231.8克的苯乙烯與263.5克的丁二烯，及所併合的263.5克的丁二烯之53.7%，係對應於併合141.5克的乙烯基形式。

如先前所述，在反應結束時取出聚合物溶液的下一試樣。如上述測試方法所述，測定聚合物溶液的固體物含量為17.371%。所添加之用於製備總聚合物的全部單體量為989.96克($\sum m_{\text{單體}} = \sum m_{\text{單體, 第1部分}} + m_{4,\text{Bd}} + m_{5,\text{Bd}} + m_{2,\text{St}}$ ，其中 $m_{4,\text{Bd}}$ 為439.4克， $m_{2,\text{St}}$ 為48.5克， $m_{5,\text{Bd}}$ 為7.08克)，及最後所添加的化學藥品總量為5694.7克($(\sum m_{\text{單體}} \text{為} 989.96\text{克}, m_{\text{環己烷}} \text{為} 4504.2\text{克}, m_{\text{TMEDA}} \text{為} 73.38\text{克}, m_{\text{NBL}} \text{為} 21.73\text{克}, m_{\text{耦合劑}} \text{為} 53.62\text{克}, m_{\text{改質劑}} \text{為} 51.26\text{克})$)，其造成在反應結束時所能達成的最大值為17.3839%($TSC_{\text{最大值}}=989.96\text{克}/5694.7\text{克} * 100\%$)。經測定單體轉換作用為 $c_{\text{最終}}=TSC/TSC_{\text{最大值}} * 100\%$ 至99.929重量%，而所形成的全部聚合物為989.17克。藉由¹H-NMR研究聚合物的組成，及發現係由28.5重量%之苯乙烯與63.9重量%之位於丁二烯部分中的乙烯基單元所組成。因此，在總聚合物鏈中併合281.9克的苯乙烯與707.3克的丁二烯。所併合的707.3克的丁二烯之63.9%，係對應於併合451.9克的

乙烯基形式。可自最終聚合物與第一部分之間之組成差異，計算聚合物鏈的第二部分之組成。以第二部分形式所形成的聚合物為493.88克，亦即介於989.17克的最終聚合物與在第一部分中所形成的495.29克聚合物之間之差異。

在第二部分中所併合的苯乙烯為50.12克，其係由所併合之281.91克的全部苯乙烯與在第一部分中所併合的231.8克的苯乙烯之間之差異而得。因此，在第二部分中之以重量%為單位的苯乙烯含量，係示為 $C_{\text{第2部分, 苯乙烯}} = 231.8 \text{ 克} / 989.17 \text{ 克} * 100\% = 10.15\%$ 。介於50.12克的苯乙烯與在第二部分中所形成之493.88克的全部聚合物之間之差異為443.76克的丁二烯，其係併合在第二部分中。

在第二部分中所併合的乙烯基為310.44克，其係由所併合之451.94克的全部乙烯基與在第一部分中所併合的141.5克之間之差異而得。在第二部分中之以重量%為單位的乙烯基含量，係示為 $C_{\text{第2部分, 乙烯基}} = 310.44 \text{ 克} / 443.76 \text{ 克} * 100 = 69.96\%$ 。

第1至4例聚合物與第1至2比較例聚合物之測量與計算所得的數據

下列第1a與1b表包含上述第1至3例聚合物與第1至2比較例聚合物之測量與計算所得的數據。下列第2a與2b表包含上述第4例聚合物與第1與2比較例聚合物之測量與計算所得的數據。藉由比較溶解度參數之差異及結合對於橡膠的玻璃轉化性質之評估，而評估不同結構的相容性。如 Schuster 等人於期刊“Rubber Chem. Technol.”第69期第769

頁(1996年)乙文所述，自該鏈與該鏈的各部分之測量或計算所得的苯乙烯與乙烯基含量，計算該鏈與該鏈的部分之以(焦耳/立方公分)^{0.5}為單位的溶解度參數 δ (SBR)。計算結果係提供於第1表中。

所製備的所有實例與比較例皆含有平均約30%苯乙烯與70%丁二烯及在最終聚合物的丁二烯部分中之乙烯基含量約為62%，以供較佳的比較作用之用。如先前所述，經由¹H-NMR測定百分比。

第1a表

實例			E1	E2	E3	C1	C2
第1部分							
	所添加的單體	克	495.34	502.51	481.80	557.15	489.74
	總加料	克	5094.64	5128.76	5063.13	5158.92	5085.81
	TSC _{測量所得}	%	9.722	9.6338	8.0636	3.0939	8.4806
	TSC _{最大值, 第1部分}	%	9.723	9.798	9.516	10.800	9.630
計算所得	轉換作用	%	99.99	98.33	84.74	28.65	88.07
計算所得	聚合物	克	495.3	494.1	408.3	159.6	431.3
1H-NMR	苯乙烯	%	46.8	60.4	0	28.3	38.5
1H-NMR	乙烯基	%	53.7	38	73.7	65.8	57.9
計算所得	苯乙烯	克	231.80	298.4	0.0	45.2	166.1
計算所得	丁二烯	克	263.49	195.7	408.3	114.4	265.3
計算所得	乙烯基	克	141.50	74.4	300.9	75.3	153.6
計算所得	$\delta_{(SBR, 第1部分)}$ ^{0.5}	(焦耳/立方公分) ^{0.5}	18.26	18.7	16.7	17.6	18.0
最終聚合物							
	所添加的單體	克	989.96	1004.15	991.72	990.20	989.57
	總加料	克	5694.70	5684.10	5694.12	5697.38	5691.1
	TSC _{測量所得}	%	17.371	17.67	17.09	17.47	17.24
	TSC _{最大值, 最終聚合物}	%	17.384	17.666	17.417	17.380	17.388
計算所得	轉換作用	%	99.9	100.0	98.1	100.5	99.1
計算所得	聚合物	克	989.17	1004	973	995	981
1H-NMR	苯乙烯	%	28.5	30.6	30.1	30.9	29.8
1H-NMR	乙烯基	%	63.9	60.2	62.2	62.2	62.1

實例			E1	E2	E3	C1	C2
計算所得	苯乙烯	克	281.91	307.3	292.9	307.6	292.4
計算所得	丁二烯	克	707.26	697.0	680.2	687.8	688.8
計算所得	乙烯基	克	451.94	419.6	423.1	427.8	427.7
第2部分							
計算所得	聚合物	克	493.88	510.3	564.8	835.7	549.8
計算所得	苯乙烯	克	50.12	8.9	292.9	262.4	126.3
計算所得	丁二烯	克	443.76	501.4	271.9	573.3	423.5
計算所得	乙烯基	克	310.44	345.3	122.2	352.5	274.1
計算所得	苯乙烯	%	10.15	1.75	51.86	31.40	22.98
計算所得	乙烯基	%	69.96	68.86	44.93	61.48	64.73
計算所得	$\delta_{\text{(SBR的第2部分)}}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}	17.0	16.8	18.4	17.8	17.5
在SSBR鏈中的二個部分之相容性							
計算所得	$I\delta_{\text{(SBR的第1部分)}-\delta_{\text{(SBR的第2部分)}}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}	1.23	1.95	1.76	0.12	0.52
SSBR鏈的該二部分是否相容?			否	否	否	是	是
苯乙烯含量之差異 [(第1部分-第2部分)] 與NR之相容性							
計算所得	$\delta_{\text{(NR)}}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}	36.7	58.7	51.9	3.1	15.5
計算所得	$I\delta_{\text{(SBR的第1部分)}-\delta_{\text{(NR)}}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}	16.56	16.56	16.56	16.56	16.56
SSBR鏈的第1部分是否與NR相容?			1.70	2.16	0.12	1.07	1.42
計算所得	$I\delta_{\text{(SBR的第2部分)}-\delta_{\text{(NR)}}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}	否	否	是	否	否
SSBR鏈的第2部分是否與NR相容?			0.47	0.21	1.88	1.19	0.91
			是	是	否	否	否

第1b表

實例		E1	E2	E3	C1	C2
聚合物鏈結構					沿聚合物鏈之均勻的苯乙烯	相容區域
第1部分中的苯乙烯-第2部分中的苯乙烯-官能化作用		50-10-F	60-0-F	0-60-F	30-F	40-20-F
第1部分	以%為單位之苯乙烯含量	50	60	0	30	40
第2部分	以%為單位之苯乙烯含量	10	0	60	30	20
偶合作用		是	是	是	是	是
是/否進行鏈末端官能化作用		是	是	是	是	是
第1部分:第2部分之重量比例		50:50	50:50	50:50	100	50:50
最終聚合物之結果						
	MLI+4	65.4	72.9	70.4	69.3	73.9
	CR	22.68	22.89	29.26	29.37	28.2
	Mp	244412	224566	275669	311791	308737
	Mw	197835	184014	216288	261822	234819
	Mn	346232	317659	410443	467224	458667
	D	1.750	1.726	1.898	1.785	1.953
測量所得	苯乙烯	28.5	30.6	30.1	30.9	29.8
測量所得	乙烯基	63.9	60.2	62.2	62.2	62.1
測量所得	Tg數目	2	2	2	1	1
測量所得	Tg	-26.8	-36.9	-31.9	-15	-17.1
測量所得	第二Tg	-2.9	5.2	-0.04		
計算所得	δ (SBR)				17.73	17.70

第2a表

實例			E4	C1	C2
第1部分					
	所添加的單體	克	480.54	557.15	489.74
	總加料	克	5090.75	5158.92	5085.8
	TSC _{測量所得}	%	9.0243	3.0939	8.4806
	TSC _{最大值, 第1部分}	%	9.439	10.800	9.630
	轉換作用	%	95.60	28.65	88.07
	聚合物	克	459.4	159.6	431.3
1H-NMR	苯乙烯	%	19.2	28.3	38.5
1H-NMR	乙烯基	%	68	65.8	57.9
計算所得	苯乙烯	克	88.2	45.2	166.1
計算所得	丁二烯	克	371.2	114.4	265.3
計算所得	乙烯基	克	252.4	75.3	153.6
計算所得	$\delta_{(SBR的第1部分)}$		17.3	17.6	18.0
最終聚合物					
	所添加的單體	克	990.9	990.2	989.57
	總加料	克	5706.12	5697.38	5691.1
	TSC _{測量所得}	%	17.30	17.47	17.24
	TSC _{最大值, 最終聚合物}	%	17.366	17.380	17.388
	轉換作用	%	99.6	100.5	99.1
	聚合物	克	987	995	981
1H-NMR	苯乙烯	%	30.1	30.9	29.8
1H-NMR	乙烯基	%	62.2	62.2	62.1
計算所得	苯乙烯	克	297.1	307.6	292.4
計算所得	丁二烯	克	690.0	687.8	688.8
計算所得	乙烯基	克	429.2	427.8	427.7
第2部分					
	聚合物	克	527.7	835.7	549.8
計算所得	苯乙烯	克	208.9	262.4	126.3
計算所得	丁二烯	克	318.8	573.3	423.5
計算所得	乙烯基	克	176.8	352.5	274.1
計算所得	苯乙烯	%	39.59	31.40	22.98

計算所得	乙烯基	%		55.45	61.48	64.73
計算所得	$\delta_{(\text{SBR的第2部分})}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}		18.0	17.8	17.5
在SSBR鏈中的二個部分之相容性						
計算所得	$ \delta_{(\text{SBR的第1部分})} - \delta_{(\text{SBR的第2部分})} $	(焦耳/立方公分) ^{0.5}		0.70	0.12	0.52
SSBR鏈的該二部分是否相容?				否	是	是
苯乙烯含量之差異[(第1部分-第2部分)]		%		20.4	3.1	15.5
	$\delta_{(\text{順式BR})}$	(焦耳/立方公分) ^{0.5}		16.97	16.97	16.97
計算所得	$ \delta_{(\text{SBR的第1部分})} - \delta_{(\text{順式BR})} $	(焦耳/立方公分) ^{0.5}		0.36	0.66	1.02
SSBR鏈的第1部分是否與順式BR相容?				是	是	否
計算所得	$ \delta_{(\text{順式BR})} - \delta_{(\text{SBR的第2部分})} $	(焦耳/立方公分) ^{0.5}		1.06	0.78	0.50
SSBR鏈的第2部分是否與順式BR相容?				否	否	是
第1部分在全部聚合物中之重量比例		%		46.5	16.0	44.0

第2b表

實例			E4	C1	C2
聚合物鏈結構				沿聚合物鏈之均勻的苯乙烯	相容區塊
第1部分中的苯乙烯-第2部分中的苯乙烯-官能化作用			20-40-F	30-F	40-20-F
第1部分	以%為單位之苯乙烯含量		20	30	40
第2部分	以%為單位之苯乙烯含量		40	30	20
偶合作用			是	是	是
是/否進行鏈末端官能化作用			是	是	是
第1部分:第2部分之重量比例			50:50	100	50:50

最終聚合物之結果					
	ML1+4	MU	69.1	69.3	73.9
	CR		26.3	29.37	28.2
	Mp		317012	311791	308737
	Mw	克/莫耳	212653	261822	234819
	Mn	克/莫耳	439204	467224	458667
	D		2.065	1.785	1.953
測量所得	苯乙烯	%	30.1	30.9	29.8
測量所得	乙烯基	%	62.2	62.2	62.1
測量所得	Tg數目	數目	2	1	1
測量所得	Tg	°C	-20.7	-15	-17.1
測量所得	第二Tg	°C	-11.7		
計算所得	δ (SBR)	(焦耳/立方公分) ^{0.5}		17.73	17.70

第1與2圖包含第1與2比較例聚合物(C1至C2)與第1至4例聚合物(E1至E4)之不同苯乙烯丁二烯橡膠的玻璃轉化性質。如圖式所示，比較例聚合物僅顯示一個玻璃轉化溫度，而實例聚合物顯示超過一個的玻璃轉化溫度。其顯示第1比較例聚合物具有如第1圖中所示之由均勻分布的苯乙烯與乙烯基單元所組成之一結構。其亦顯示儘管各部分不同的苯乙烯/乙烯基組成，第2比較例聚合物僅具有相容的部分，如第2圖中所示。反之，第1至4例聚合物具有至少二個不同苯乙烯/乙烯基組成的不相容部分，如第1與2圖中所示。

聚合物配方

使用實例聚合物E1至E3與比較例聚合物(C1)試樣及以50重量%:50重量%的比例與天然橡膠SMR10混合而製備配方，作為具有如下列第3表的成分之彈性聚合物。

使用實例聚合物E4與比較例聚合物(C1與C2)及以50重

量%：50重量%的比例與高順式聚丁二烯順式BR混合而製備配方，作為另具有如下列第3表的成分之彈性聚合物。

所有配方係藉由在一個“380毫升的班布里(Banbury)混合器”中，將成分組合與複合而製成。配方在160°C硫化t95分鐘(依據ASTM D 5289-07之t95係熟化至95%“轉換作用”所需之時間及t95係自10至22分鐘)，以測定拉力性質；及在160°C硫化t95+5分鐘，以進行其他試驗。所有量係以每百份橡膠之份數為基礎(在此橡膠為苯乙烯-丁二烯的量加上若存在之天然橡膠或聚丁二烯的量，該二組分為100重量單位)。如技藝中所知，“phr”係指“每百份橡膠之份數”。所聚合的橡膠與天然橡膠係以50%相對於50%的重量比例用於第一配方中，及與順式聚丁二烯以50%相對於50%的重量比例用於第二配方中。

第3表

複合	量 (phr)
第一階段	
彈性聚合物試樣	100
IRB7 (國際參考碳黑，席德理察森(Sid Richardson)公司)	100
硬脂酸	3.0
氧化鋅	6.0
填充油(VivaTec500)	10.0
臭氧蠟(Antilux 654)	3
第二階段	
硫	3.5
TBBS	2

測試如第3表之以E1至E3與C1及作為第二橡膠的NR所製成之硫化配方，及結果示於下列第4表中。測試如第3表之以E4與C1至C2及作為第二橡膠的BR所製成之硫化配方，及結果示於下列第5表中。

第4表

實例 所用的第二橡膠		E1	E2	E3	C1	C1
		NR	NR	NR	NR	NR
物理性質						
抗拉強度	MPa	23.0	23.1	23.3	24.9	23.9
斷裂伸長度	%	506	501	513	527	516
模數100	MPa	2.7	2.8	2.6	2.7	2.7
模數300	MPa	12.3	12.6	11.9	12.6	12.8
模數300-模數100	MPa	9.6	9.8	9.3	9.9	10.0
在23°C之蕭氏(Shore)硬度A		61.7	62.5	61.9	61.1	61.9
順紋理式撕裂強度	Nmm	48.6	41.5	53.1	48.7	50.2
逆紋理式撕裂強度	Nmm	52.1	37.5	46.5	43.8	56.6
撕裂強度平均	Nmm	50.4	39.5	49.8	46.3	53.4
負載0.5公斤之DIN磨損	mm ³	142	140	143	136	149
動態性能						
HBU試樣	°C	83.8	80.2	82.2	82.3	84.6
HBU架	°C	33.4	34.7	34.6	34.4	35.2
滾動阻力預測因子						
在60°C之損失正切		0.0866	0.0903	0.0925	0.0918	0.0878
在70°C之損失正切		0.0772	0.0818	0.0817	0.0786	0.0767
在60°C之反跳彈性	%	60.0	56.6	54.0	59.8	59.6
抓地力預測因子						
在0°C之損失正切		0.2927	0.1451	0.2174	0.6935	0.6844
在20°C之損失正切		0.2784	0.5110	0.3350	0.1731	0.1852
在0°C之反跳彈性	%	16.2	21.8	19.4	9.8	9.8
在23°C之反跳彈性	%	20.6	15.2	17.6	27.6	27.6
在20°C之損失正切-在60°C之損失正切		0.1918	0.4207	0.2425	0.0813	0.0974
在20°C之損失正切-在70°C之損失正切		0.2012	0.4292	0.2533	0.0945	0.1085

第5表

實例		C1	C1	C2	E4
所用的第二橡膠		順式BR	順式BR	順式BR	順式BR
物理性質					
抗拉強度	MPa	18.76	16.42	18.45	16.73
斷裂伸長度	%	468	436	461	428
模數100	MPa	2.08	2.19	2.13	2.15
模數300	MPa	9.71	10.12	9.73	10.2
模數300-模數100	MPa	7.63	7.93	7.6	8.05
在23°C之蕭氏(Shore)硬度A		60.3	58.9	60.5	59.1
順紋理式撕裂強度	Nmm	20.7	18.7	19.5	21.1
逆紋理式撕裂強度	Nmm	32.3	20.5	28.1	23.1
撕裂強度平均	Nmm	26.5	19.6	23.8	22.1
負載0.5公斤之DIN磨損	mm ³	79	88	80	85
動態性能					
HBU試樣	°C	86.2	86.7	88.1	85.3
HBU架	°C	38.2	37.2	38.4	36.9
滾動阻力預測因子					
在60°C之損失正切		0.0920	0.0896	0.0914	0.0897
在70°C之損失正切		0.0792	0.0755	0.0844	0.0800
在60°C之反跳彈性	%	62.4	63.8	62.2	60.6
抓地力預測因子					
在0°C之損失正切		0.1594	0.1558	0.1555	0.1754
在20°C之損失正切		0.1231	0.1222	0.1249	0.1317
在0°C之反跳彈性	%	29.8	31.6	30.6	28.2
在23°C之反跳彈性	%	52	52.2	51.8	50
抓地力-滾動阻力均衡					
在20°C之損失正切-在60°C之損失正切		0.0311	0.0326	0.0335	0.0419
在20°C之損失正切-在70°C之損失正切		0.0439	0.0467	0.0405	0.0517

比較本發明的聚合物E1、E2及E3與含有沿聚合物鏈均勻分布的苯乙烯之比較例C1之配方，發現物理性質(如TS、模數、伸長度、硬度、撕裂)、HBU及DIN-磨損皆相同，但抓地力-滾動阻力之均衡顯著增進(使用20°C之損失正切與23°C之Rb作為抓地力預測因子及60°C之損失正切、70°C之損失正切及60°C之RB作為滾動阻力的實驗室預測因子)。比較20°C之損失正切與60°C之損失正切之間之差異作為抓地力-滾動阻力均衡之徵兆(越高越佳)，而本發明的聚合物之增進係清楚可見。

此外，在第3圖顯示E1與C1、第4圖顯示E2、E3相對於C1及第5圖顯示E4相對於C1與C2之在該溫度範圍的損失正切歷程。另一方面，僅由聚合物鏈中的二個相容的部分所組成及僅顯示一個玻璃轉化作用(第2圖)之C2所產生的化合物性能(第5表)與在該溫度範圍的損失正切歷程(第5圖)，係與含有相同的苯乙烯含量但沿聚合物鏈均勻分布之C1類似。在第5圖亦觀察到，相較於C1與C2，本發明的新聚合物E4在抓地力-滾動阻力的均衡方面之增進。

如第4表與第4圖所示，若鏈末端改質作用係在該聚合物鏈與所用的第二橡膠相容之部分進行(見第2例相對於第3例)，似乎可獲致最佳的抓地力-滾動阻力性能。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示第1比較例聚合物(C1)與第1至3例聚合物(E1至E3)之苯乙烯丁二烯橡膠的玻璃轉化性質。

第2圖顯示第1與2比較例聚合物(C1與C2)與第4例聚合

物(E4)之苯乙烯丁二烯橡膠的玻璃轉化性質。

第3圖顯示第1比較例聚合物(C1)與第1例聚合物(E1)在一溫度範圍之損失正切。

第4圖顯示第1比較例聚合物(C1)與第2與3例聚合物(E2與E3)之在一溫度範圍之損失正切。

第5圖顯示第1與2比較例聚合物(C1與C2)與第4例聚合物(E4)在一溫度範圍之損失正切。

第6圖係第1例之尺寸排除層析。

【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： 991 061 25

※申請日： PP. 7.7 ※IPC 分類： C08L 26/00

一、發明名稱：(中文/英文) C08L 26/00

併合有新穎苯乙烯之苯乙烯丁二烯橡膠

STYRENE BUTADIENE RUBBER WITH NOVEL STYRENE
INCORPORATION

二、中文發明摘要：

本發明係有關於SSBR橡膠的改良型組成物。該改良型組成物展現諸如滾動阻力、HBU、磨損、抓地力及/或撕裂等特性之充分或改良的均衡。該組成物可以一有效率、具成本效益之方式製成。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to improved compositions of SSBR rubber. The improved compositions exhibit sufficient or improved balance of characteristics such as rolling resistance, HBU, abrasion, grip, and/or tear. The compositions may be made in an efficient, cost-effective manner.

七、申請專利範圍：

1. 一種包含一苯乙烯丁二烯橡膠之組成物，其中該苯乙烯丁二烯橡膠在任何硫化作用之前之特徵在於下列一或多項：

(a)在一聚合物鏈中之彼此不相容的二或多個部分；或

(b)差異至少約 6°C 之二或多個玻璃轉化溫度；或

(c)差異至少超過約 $0.65(\text{焦耳}/\text{立方公分})^{0.5}$ 之二或多個 $\delta(\text{SBR})$ 值；或

(d)二或多個部分，其苯乙烯含量之差異至少約20重量百分比，以各部分的總重為基礎；

其中該苯乙烯丁二烯橡膠包含至少一個與第二橡膠相容的部分及一個與該相同的第二橡膠不相容之部分。

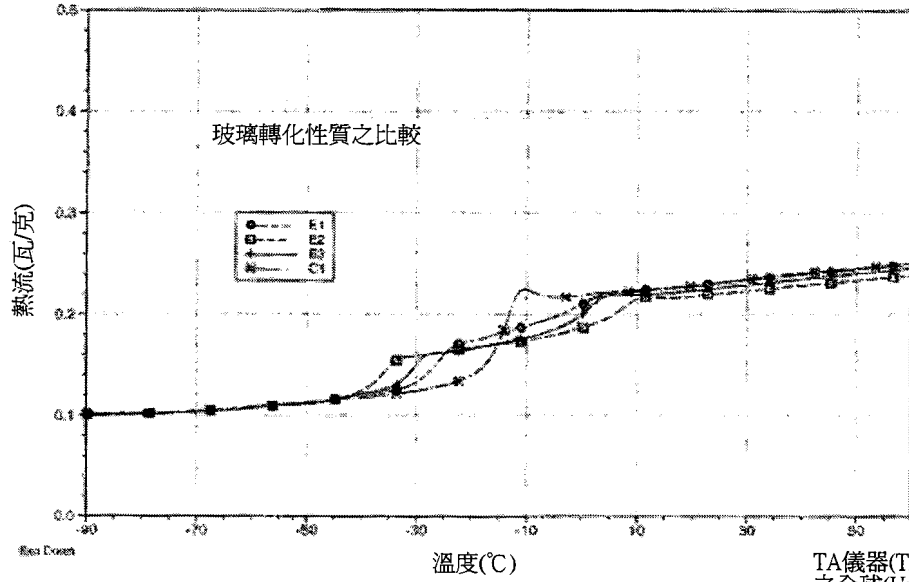
2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該苯乙烯丁二烯橡膠係以基於橡膠總重高達40重量%之一量偶合，如藉由尺寸排除層析法所測定。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該苯乙烯丁二烯橡膠的特徵在於 100°C 的ML 1+4係自約20至約120。
4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該苯乙烯丁二烯橡膠在聚合物鏈中所包含之一部分的苯乙烯含量係自約0至約27重量百分比，以第一部分的總重為基礎；及該聚合物鏈中之第二部分所包含的苯乙烯含量係自約21至約70重量百分比，以第二部分的總重為基礎。

5. 一種包含如申請專利範圍第1項之苯乙烯丁二烯橡膠與至少一種其他橡膠之硫化組成物，其中：

(1)如申請專利範圍第1項之苯乙烯丁二烯橡膠的溶解度參數 δ (橡膠)與至少一部分的溶解度參數 δ (SSBR，第i部分)之間之差異的絕對值，係低於約0.65(焦耳/立方公分)^{0.5}及；

(2)如申請專利範圍第1項之苯乙烯丁二烯橡膠的溶解度參數 δ (橡膠)與至少一部分的溶解度參數 δ (SSBR，第j部分)之間之差異的絕對值，係高於約0.65(焦耳/立方公分)^{0.5}。

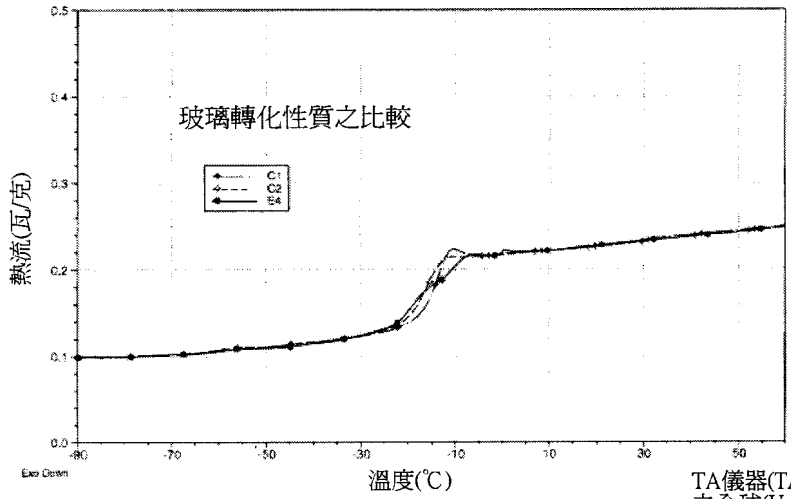
溫度範圍: -140 - 100°C
加熱速率: 10千卡/分鐘



TA儀器(TA Instruments)公司
之全球(Universal) V4.2E型

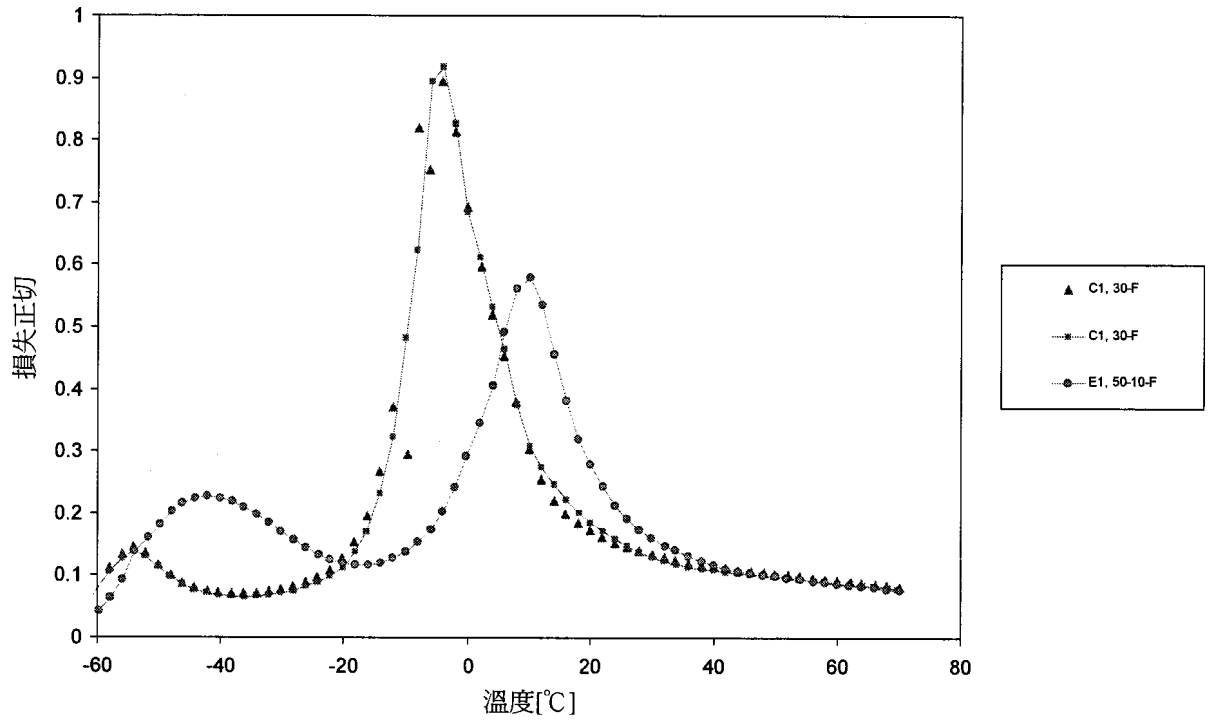
第 1 圖

溫度範圍: -140 - 100°C
加熱速率: 10千卡/分鐘

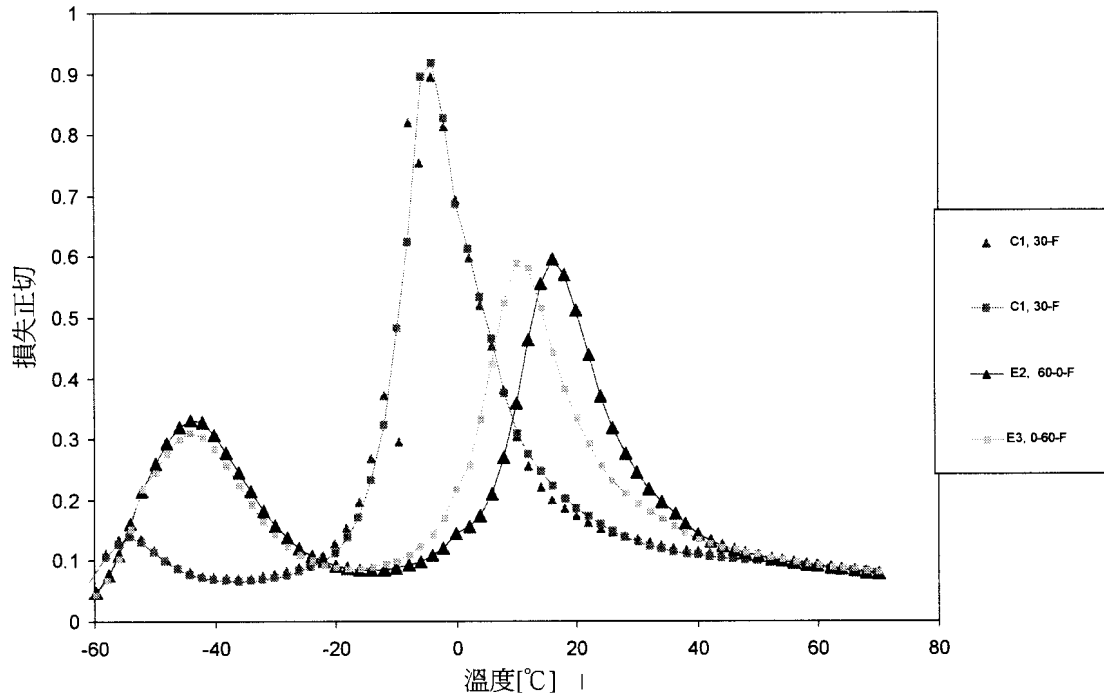


TA儀器(TA Instruments)公司
之全球(Universal) V4.2E型

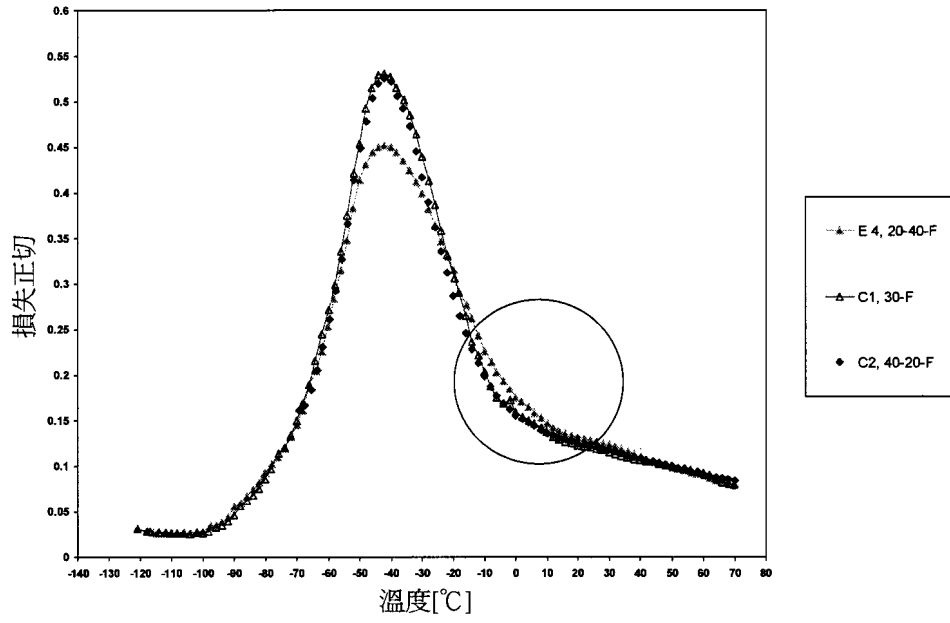
第 2 圖



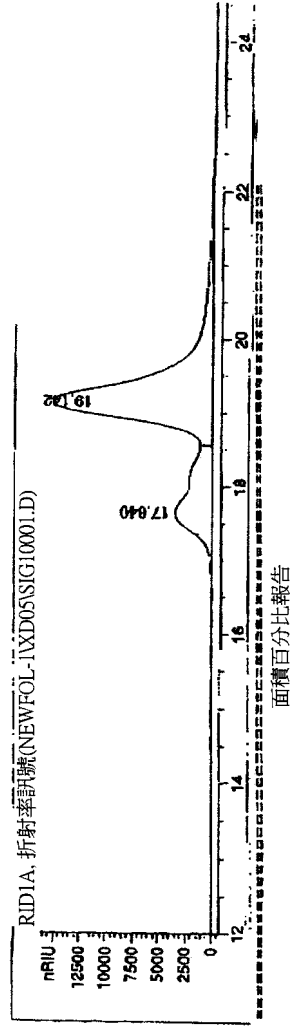
第3圖



第 4 圖



第 5 圖



訊號1: RID1A, 折光率訊號

峰 #	滯留時間 [分鐘]	類型	寬度 [分鐘]	面積 [nRIU*s]	高度 [nRIU]	面積 %
1	17.640	PV	0.7481	1.84576e5	3481.89185	22.6771
2	19.142	VB	0.5923	6.29356e5	1.52979e4	77.3229

總計: 6.13932e5 1.87797e4

第6圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)