



(21)申請案號：102144705

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08F8/42 (2006.01)

C08F236/10 (2006.01)

C08C19/44 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

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

臺南市仁德區三甲里 59 之 1 號

(72)發明人：謝官霖 HSIEH, KUAN LIN (TW)

(74)代理人：陳寧樺

(56)參考文獻：

TW 201026729A

CN 102264552A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其合成方法

TERMINAL-MODIFIED COPOLYMER OF CONJUGATED DIENE AND VINYL AROMATIC HYDROCARBON AND THE SYNTHESIS METHOD THEREOF

(57)摘要

一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法。首先，使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體進行反應，生成共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。接著，使共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物改質以於其末端引入含錫基團以及含-CM-N<連結基團，其中 M 為硫原子或氧原子。本發明之末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與碳黑的相容性及混練均勻性均佳，因此適於製造品質優異的輪胎。另提供一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

Provided is a synthesis method of a terminal-modified copolymer of conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon. Conjugated diene monomers are reacted with vinyl aromatic hydrocarbon monomers to form a copolymer of the conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon. The copolymer of the conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon is then modified such that a tin-containing group and a -CM-N< linkage group is introduced to the terminal thereof, wherein M is a sulfur atom or an oxygen atom. The terminal-modified copolymer of conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon is great compatible with and can be blended uniformly into carbon black, and therefore is suitable for fabricating quality tires. A terminal-modified copolymer of conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon is also provided.

發明摘要

※ 申請案號：102144705

※ 申請日：102.12.05

※ IPC 分類：

C08F8/42 (2006.01)
 236/10 (2006.01)
 C08C19/44 (2006.01)
 C08K3/64 (2006.01)

【發明名稱】

末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其合成方法

TERMINAL-MODIFIED COPOLYMER OF
 CONJUGATED DIENE AND VINYL AROMATIC
 HYDROCARBON AND THE SYNTHESIS METHOD
 THEREOF

【中文】

一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法。首先，使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體進行反應，生成共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。接著，使共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物改質以於其末端引入含錫基團以及含-CM-N<連結基團，其中 M 為硫原子或氧原子。本發明之末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與碳黑的相容性及混練均勻性均佳，因此適於製造品質優異的輪胎。另提供一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【英文】

Provided is a synthesis method of a terminal-modified copolymer of conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon. Conjugated

diene monomers are reacted with vinyl aromatic hydrocarbon monomers to form a copolymer of the conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon. The copolymer of the conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon is then modified such that a tin-containing group and a -CM-N< linkage group is introduced to the terminal thereof, wherein M is a sulfur atom or an oxygen atom. The terminal-modified copolymer of conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon is great compatible with and can be blended uniformly into carbon black, and therefore is suitable for fabricating quality tires. A terminal-modified copolymer of conjugated diene and vinyl aromatic hydrocarbon is also provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其合成方法

TERMINAL-MODIFIED COPOLYMER OF
CONJUGATED DIENE AND VINYL AROMATIC
HYDROCARBON AND THE SYNTHESIS METHOD
THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種烯烴聚合物，且特別是有關於一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【先前技術】

【0002】 末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物可用來製造輪胎，因此，為了節約能源及行車安全之考量，其滾動阻力及耐濕滑性等性質非常重要。習知的作法是在末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中加入碳黑 (carbon black)，以增加輪胎之強度。

【0003】 習知用來改質共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之改質劑為甲醯胺 (formamide)，此可改善輪胎之動態效果，然碳黑不易分散於甲醯胺改質之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，因此需要另尋改質劑，以得試用於製作輪胎之共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【發明內容】

【0004】 本發明提供一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物及其合成方法，所合成的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與碳黑具有良好的相容性，可製作具有良好耐濕滑性與低滾動阻力的輪胎。

【0005】 本發明提供一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，包括下列步驟：首先，以 2：1~5：1 的重量比使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體在微結構調整劑與有機鹼金屬化合物的存在下進行反應，以生成具有活性端的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。接著，使具有活性端的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與第一改質劑進行反應，以生成中間產物。然後，使中間產物與第二改質劑進行反應，以生成末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。值得注意的是，第一改質劑可為含錫化合物，且第二改質劑可為含-CM-N<連結(linkage)基團的化合物，其中 M 為硫原子或氧原子。第一改質劑與第二改質劑之用量的莫耳比是 1:4~4:1。

【0006】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，其中以共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體的總量為 100 重量份計，第一改質劑與第二改質劑的總用量是 0.001 重量份~1 重量份，所述第一改質劑和所述第二改質劑的總莫耳數與所述有機鹼金屬化合物的莫耳數的比值為 0.95~1.05。

【0007】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，其中微結構調整劑是選自四氫呋喃、

二乙醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基苯和 2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷所構成的群組中的至少一種。第一改質劑包括鹵化錫化合物或鹵化有機錫化合物。

【0008】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物的合成方法，其中鹵化有機錫化合物包括二乙基二氯化錫(diethyltin dichloride)、二丁基二氯化錫(dibutyltin dichloride)、氯化三丁錫(tributyltin chloride, TBSnCl)、二苯基二氯化錫(diphenyltin dichloride)或三苯基氯化錫(triphenyltin chloride)。

【0009】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物的合成方法，其中第二改質劑包括醯胺類化合物、醯亞胺類化合物、內醯胺類化合物、尿素類化合物或異三聚氰酸衍生物。

【0010】 本發明亦提供一種末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物，其由 (A) 共軛二烯單體及 (B) 乙炔基芳香烴單體聚合生成共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物後，經 (C) 第一改質劑後再與 (D) 第二改質劑改質而產生。末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物中，由 (A) 共軛二烯單體所構成的重複單元與所述 (B) 乙炔基芳香烴單體所構成的重複單元的重量比為 2:1~5:1。(C) 第一改質劑是含錫化合物。

(D) 第二改質劑是含-CM-N<連結基團(linkage)的化合物，其中 M 為硫原子或氧原子。(C) 第一改質劑與 (D) 第二改質劑的莫耳比是 1:4~4:1。

【0011】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙炔

基芳香烴共聚物，其中第一改質劑包括鹵化錫化合物或鹵化有機錫化合物。

【0012】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物，其中鹵化錫化合物包括四氯化錫或四溴化錫。

【0013】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物，其中鹵化有機錫化合物包括二乙基二氯化錫、二丁基二氯化錫、氯化三丁錫、二苯基二氯化錫或三苯基氯化錫。

【0014】 在本發明的一實施例中，上述的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物，其中第二改質劑包括醯胺類化合物、醯亞胺類化合物、內醯胺類化合物、尿素類化合物或異三聚氰酸衍生物。

【0015】 本發明還提供一種橡膠組合物，其包括碳黑及上述的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物。

【0016】 基於上述，本發明提出一種末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物的合成方法。根據此方法合成的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物與碳黑具有良好的相容性。因此，這種末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物適於製造輪胎，且其製成的輪胎能表現優秀的滾動阻力以及出色的耐濕滑性。

【0017】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0018】

無

【實施方式】

【0019】 以下將根據本發明之實施方式，詳細描述末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法。

【0020】 在本說明書中，如果沒有特別指明某一基團是否經過取代，則該基團可表示經取代或未經取代的基團。例如，「烷基」可表示經取代或未經取代的烷基。另外，對某一基團冠以「C_x」來描述時，表示該基團之主鏈具有 X 個碳原子。

【0021】 在本說明書中，化合物結構有時以鍵線式 (skeleton formula) 表示。這種表示法可以省略碳原子、氫原子以及碳氫鍵。當然，結構式中有明確繪出官能基的，則以繪示者為準。

【0022】 在說明書中，有時以「phr (part per hundred rubber)」作為添加物用量的單位，其為橡膠合成領域中常見的術語，意指「每 100 (重量) 份的橡膠中添加的重量份數」，且此處所謂的「橡膠」即指共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。此外，在說明書中，關於聚合反應的部份是將共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物之重量與共軛二烯單體加上乙烯基芳香烴單體的重量之和視為相等。也就是說，聚合反應中用 phr 表示添加物用量時，其基準可以是 100 重量份的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，也可以是 100 重量份的共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體。

〈末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物〉

【0023】 根據本發明之一實施例，末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法包括下列步驟：

(a) 使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體進行反應以生成共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物；

(b) 使共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與第一改質劑進行反應以生成中間產物；以及

(c) 使中間產物與第二改質劑進行反應以生成末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【0024】 以下詳細描述上述各個步驟：

步驟 (a)

【0025】 可以任何習知的使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體發生聚合反應的方法來執行步驟 (a)。例如，可以在聚合起始劑的存在下使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體聚合形成具有活性端的未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。步驟 (a) 中，共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體的重量比為約 2 : 1 ~ 5 : 1，因此上述該共聚物中包含上述共軛二烯單體所構成的共軛二烯重複單元以及上述乙烯基芳香烴單體所構成的乙烯基芳香烴單體單元的重量比同樣為約 2 : 1 ~ 5 : 1。在一實施例中，共軛二烯單體在共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中所佔的比例可以介於 74 重量%到 84 重量%之間，而乙烯基芳香烴結構單元在共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物

中所佔的比例可介於 16 重量%到 26 重量%之間。

【0026】 聚合起始劑可為有機鹼金屬化合物，例如乙基鋰、正丙基鋰、異丙基鋰、正丁基鋰、正戊基鋰、苯基鋰、甲苯基鋰或其組合。

【0027】 共軛二烯單體可為 1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-甲基戊二烯、4-甲基戊二烯、2,4-己二烯或其組合。

【0028】 乙烯基芳香烴單體可為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯 (Divinylbenzene) 或其組合。

【0029】 在一實施例中，共軛二烯單體是 1,3-丁二烯，而乙烯基芳香烴單體是苯乙烯。

【0030】 經步驟 (a) 聚合而得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物包括共軛二烯結構單元與乙烯基芳香烴結構單元。此處所謂「結構單元」(或稱單體單元)是指前述的共軛二烯單體或乙烯基芳香烴單體經聚合反應而形成的重複結構。

【0031】 共軛二烯結構單元可包括 1,3-丁二烯結構單元、異戊二烯結構單元、1,3-戊二烯結構單元、2-乙基-1,3-丁二烯結構單元、2,3-二甲基丁二烯結構單元、2-甲基戊二烯結構單元、4-甲基戊二烯結構單元、2,4-己二烯結構單元或其組合。

【0032】 乙烯基芳香烴結構單元可包括苯乙烯結構單元、 α 甲基苯乙烯結構單元、二乙烯基苯結構單元或其組合。

【0033】 於一實施例中，共軛二烯結構單元是 1,3-丁二烯結構單

元，而乙烯基芳香烴結構單元是苯乙烯結構單元。

【0034】 共軛二烯單體可進行 1,4 聚合及/或 1,2 聚合以形成 1,4 結構單元（或稱乙烯基 1,4 結構，以下簡稱 1,4 結構）及/或 1,2 結構單元（或稱乙烯基 1,2 結構，以下簡稱 1,2 結構）。詳言之，「1,4 聚合」是指共軛二烯單體經由其 1 位置與 4 位置的碳與其他單體鍵結，藉由此方式聚合而成的 1,4 結構可進一步分成順式與反式；同理，「1,2 聚合」是指共軛二烯單體經由其 1 位置與 2 位置的碳與其他單體鍵結，藉由 1,2 聚合形成的 1,2 結構則是一種乙烯基位於側鏈的結構。1,4 結構與 1,2 結構可共存於聚合物鏈中。舉例來說，以 1,3-丁二烯單體進行聚合時，可產生 1,2-聚丁二烯結構單元或 1,4-聚丁二烯結構單元。

【0035】 1,2 結構在所有共軛二烯結構單元（即 1,4 結構單元以及 1,2 結構單元之和）中所佔的比例可介於 10%到 90%之間。在一實施例中，1,2 結構佔共軛二烯結構單元的比例介於 50%到 90%之間，較佳為 55%到 70%之間。

【0036】 步驟（a）的聚合反應可在溶劑的存在下進行。溶劑可包括非極性溶劑，例如（但不限於）戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷等脂環族烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴或前述溶劑的混合物。

【0037】 在本發明之一實施例中，上述末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法更包括在使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體進行反應時，添加分歧劑，以增加單一分子鏈上可供改

質之活性點，使改質效果更佳。分歧劑可為多環氧基類 (polyepoxides)，如環氧化亞麻仁油(epoxidized linseed oil)；多酯基類 (polyesters)，如己二酸二乙酯(diethyl adipate)；多鹵化物 (polyhalides)，如四氯化矽 (silicon tetrahalide)；多異氰酸酯基類 (polyisocyanates)，如苯-1,2,4-三異氰酸酯 (benzene-1,2,4-triisocyanate)；多亞胺基類 (polyimines)，如三(1-氮丙啶基)氧化磷 (tri(1-aziridinyl) phosphine oxide)；多醛基類 (polyaldehydes)，如 1,4,7-萘三羧醛 (1,4,7-naphthalene tricarboxaldehyde)；多酮基類 (polyketones)，如 2,4,6-三庚酮 (2,4,6-heptanetrione)；多酸酐基類 (polyanhydrides)，如均苯四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride)；多乙烯基苯類化合物，如二乙烯基苯 (divinylbenzene, DVB) 或上述化合物的組合。本發明較佳為使用二乙烯基苯。

【0038】此外，共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體的聚合反應可在微結構調整劑的存在下進行。使用微結構調整劑能使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體無規 (randomly) 共聚合。微結構調整劑可為極性化合物，且在一實施例中，其可作為乙烯化劑 (vinylating agent) 或 1,2-乙烯結構化劑 (1,2-vinyl configuration agent)。

【0039】微結構調整劑包括 (但不限於) 四氫呋喃、二乙醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基苯、2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷等醚類；四甲

基乙二胺、二哌啶乙烷、三甲胺、三乙胺、吡啶、奎寧環 (quinuclidine) 等三級胺化合物；第三戊醇鉀、第三丁醇鉀、第三丁醇鈉、第三戊醇鈉等鹼金屬烷醇鹽化合物；三苯基磷 (triphenyl phosphine) 等磷化合物；烷基磺酸化合物或芳基磺酸化合物等。上述極性化合物可單獨使用，或混合兩種或兩種以上極性化合物使用。

【0040】 微結構調整劑之使用量，可根據實際需求及其調整結構之效果進行選擇。通常，微結構調整劑相對於 1 莫耳的聚合起始劑實質上為 0.01 莫耳～100 莫耳。在一實施例中，微結構調整劑的用量為 0.05 phr 至 0.5 phr。根據所期望之 1,2 結構的量，可適量使用極性化合物（乙烯化劑）來作為微結構調節劑。

【0041】 此外，共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體的聚合反應後，可先添加足以和具有活性端的未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物反應的物質，使未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物失去活性後再添加改質劑，或者亦可以直接添加改質劑併作為聚合反應終止劑。較佳為在未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物具有活性端的時候添加改質劑。

【0042】 在一實施例中，步驟 (a) 所獲得的未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量平均分子量可為 800,000～1,500,000，且較佳為 900,000～1,300,000，更佳為 970,000～1,270,000。

步驟 (b)

【0043】 在步驟 (b) 中，使步驟 (a) 獲得的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與第一改質劑進行反應以生成中間產物。

【0044】 第一改質劑可為含錫化合物，例如鹵化錫化合物或鹵化有機錫化合物(halogenated organotin)。鹵化錫化合物包括四氯化錫、四溴化錫或其類似物。鹵化有機錫化合物包括二乙基二氯化錫、二丁基二氯化錫、氯化三丁錫、二苯基二氯化錫、三苯基氯化錫或其類似物。鑑於加工及儲存之安全性，第一改質劑較佳為鹵化程度低之錫化合物，例如氯化三丁錫或三苯基氯化錫。

【0045】 上述第一改質劑可單獨使用，或混合兩種或兩種以上第一改質劑使用。

【0046】 在一實施例中，第一改質劑的用量是 0.01 phr~0.3 phr，較佳為 0.08 phr~0.3 phr，且更佳為 0.08 phr~0.12 phr。

步驟 (c)

【0047】 在步驟 (c) 中，使步驟 (b) 中獲得的中間產物與第二改質劑進行反應，以生成末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【0048】 第二改質劑可為含 -CM-N< 連結基團的化合物，其中 M 為硫原子或氧原子。含 -CM-N< 連結基團化合物例如是醯胺類化合物、醯亞胺類化合物、內醯胺類化合物、尿素類化合物或異三聚氰酸衍生物。

【0049】 醯胺類化合物包括甲醯胺(formamide)、二甲基甲醯胺

(N,N-dimethylformamide)、乙醯胺(amide)、N,N-二甲基胺基乙醯胺(N,N-dimethylaminoacetamide)、N,N-二甲基-N',N'-二甲基胺基乙醯胺(N,N-dimethyl-N',N'-dimethylaminoacetamide)、N,N-二甲基-N'-乙基乙醯胺(N,N-dimethyl-N'-ethylaminoacetamide)、丙烯醯胺(acrylamide)、N,N-二甲基丙烯醯胺(N,N-dimethylacrylamide)、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺(N,N-dimethylmethacrylamide)、菸鹼醯胺(nicotinamide)、異菸鹼醯胺(isonicotinamide)、吡啶甲酸醯胺(picolinic acid amide)、N,N-二甲基異菸鹼醯胺(N,N-dimethylisonicotinamide)、琥珀醯胺(succinic acid amide)、鄰苯二甲酸醯胺(phthalic acid amide)、N,N,N',N'-四甲基鄰苯二甲酸醯胺(N,N,N',N'-tetramethylphthalic acid amide)、草醯胺(oxamide)、N,N,N',N'-四甲基草醯胺(N,N,N',N'-tetramethyloxamide)、N,N-二甲基-2-呋喃甲酸醯胺(N,N-dimethyl-2-furan carboxylic acid amide)、喹啉-2-甲酸醯胺(quinoline-2-carboxylic acid amide)、N-乙基-N-甲基-喹啉-2-甲酸醯胺(N-ethyl-N-methyl-quinoline carboxylic acid amide)或其類似物。

【0050】 醯亞胺類化合物包括琥珀醯亞胺(succinic imide)、N-甲基琥珀醯亞胺(N-methylsuccinic imide)、馬來醯亞胺(maleimide)、鄰苯二甲醯亞胺(phthalimide)、N-甲基鄰苯二甲醯亞胺(N-methylphthalimide)、1,2-環己烷二羧基亞醯胺(1,2-cyclohexanedicarboxyimide)或其類似物。

【0051】 內醯胺類化合物包括 ϵ -己內醯胺(ϵ -caprolactam)、N-

甲基- ϵ -己內醯胺 (N-methyl- ϵ -caprolactam)、2-吡咯酮 (2-pyrrolidone)、N-甲基-2-吡咯酮 (N-methyl-2-pyrrolidone)、2-哌啶酮 (2-piperidone)、N-甲基-2-哌啶酮 (N-methyl-2-piperidone)、2-喹啉酮 (2-quinolone)、N-甲基-2-喹啉酮 (N-methyl-2-quinolone) 或其類似物。

【0052】 尿素類化合物包括尿素 (urea)、N,N'-二甲基尿素 (N,N'-dimethylurea)、N,N'-二乙基尿素 (N,N'-diethylurea)、N,N,N',N'-四甲基尿素 (N,N,N',N'-tetramethylurea)、N,N-二甲基-N',N'-二苯基尿素 (N,N-dimethyl-N',N'-diphenylurea) 或其類似物。胺基甲酸衍生物包括胺甲酸甲酯 (methyl carbamate)、N,N-二甲基胺甲酸甲酯 (N,N-dimethyl methyl carbamate) 或其類似物。異三聚氰酸衍生物包括異三聚氰酸 (isocyanuric acid) 或其類似物。

【0053】 上述第二改質劑可單獨使用，或混合兩種或兩種以上第二改質劑使用。

【0054】 在一實施例中，第二改質劑的用量是 0.001 phr \sim 1 phr，較佳為 0.001 phr \sim 0.5 phr，且更佳為 0.01 phr \sim 0.05 phr。

【0055】 在一實施例中，第一改質劑與第二改質劑之用量的莫耳比可為 1:4 \sim 4:1，較佳為 1:1 \sim 5:2，且更佳為 3:1 \sim 7:3。

【0056】 在一實施例中，改質劑的總莫耳數(第一改質劑與第二改質劑之用量的和)與聚合起始劑(如有機鹼金屬化合物)用量的莫耳數的比值可為 0.95 \sim 1.05，且較佳為 0.98 \sim 1.02。

【0057】 完成步驟 (c) 以後，可在反應系統中添加末端改質的共

軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的不良溶劑，例如醇類（如甲醇、乙醇或異丙醇），使末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物析出，或以高於溶劑沸點溫度之熱水或以水蒸汽去除溶劑，而從混合物中分離出末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【0058】 在一實施例中，末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法是在使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體進行反應，以生成具有活性末端的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物後，再添加第一或第二改質劑。

【0059】 在一實施例中，末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物由（A）共軛二烯單體及（B）乙烯基芳香烴單體聚合生成共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物後，再經（C）第一改質劑與（D）第二改質劑改質而產生。在進行聚合反應時，（A）共軛二烯單體與（B）乙烯基芳香烴單體的重量比為 2：1～5：1。（C）第一改質劑可為含錫化合物。（D）第二改質劑可為含-CM-N<基團化合物，其中 M 為硫原子或氧原子。以（A）共軛二烯單體與（B）乙烯基芳香烴單體的總量為 100 重量份計，（C）第一改質劑與（D）第二改質劑的用量分別是 0.001 重量份～1 重量份與 0.001 重量份～1 重量份。

【0060】 在一實施例中，末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的重量平均分子量為 800,000～1500,000，數目平均分子量為 450,000～900,000。多分散度為 1.5～2.0。

〈橡膠組合物〉

【0061】 本發明另提供一種橡膠組合物的製造方法。在一實施例中，橡膠組合物的製造方法包括：混練橡膠與碳黑以得到橡膠組合物，其中橡膠包括前文詳細闡述的任一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。在一實施例中，橡膠包括末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與另一未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。值得注意的是，所述另一未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，可相同或相異於用以形成末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

【0062】 所述末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與另一未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物可分別包含共軛二烯結構單元以及乙烯基芳香烴結構單元，其中共軛二烯結構單元包含乙烯基結構(1,2 結構)。

【0063】 在一實施例中，末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中的乙烯基結構，在其共軛二烯結構單元中所佔的百分比，實質上相同於另一未改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中的乙烯基結構於共軛二烯結構單元中所佔的百分比。

【0064】 根據需要，應用本發明末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的橡膠組合物還可視需要添加橡膠工業領域中常添加的各種藥劑或添加劑。可添加至橡膠組合物者包括填充材料、抗氧化劑、偶聯劑、硫化反應活化劑、硫化促進劑、硫化劑、防老劑、操作油等。

【0065】 填充材料可為碳黑，碳黑用量可以是以所用橡膠計之 10

至 100 重量份，以 20 至 90 重量份為佳。

【0066】 抗氧化劑包括至少有一受阻酚 (hindered phenol) 官能基的苯酚系化合物(例如：CIBA 製造的 Ix-1076)；三亞磷酸二烷基苯酯型 (dialkylphenyl triphosphite) 抗氧化劑；萘胺 (naphthylamines)、二苯胺 (diphenylamines) 或對苯二胺 (p-phenylenediamines) 的胺化抗氧化劑；三烷基酚 (trialkyl phenols)、對苯二酚 (hydroquinones) 或多酚的酚類抗氧化劑，或上述化合物的組合。抗氧化劑用量可以是以所用橡膠計之 0.2 至 1 重量份。

【0067】 偶聯劑包括雙-3-(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫化物 (bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide)、雙-3-(三乙氧基甲矽烷基丙基)二硫化物 (bis-(3-triethoxysilylpropyl) disulfide)、雙-(2-三乙氧基甲矽烷基乙基)四硫化物 (bis-(2-triethoxysilylethyl) tetrasulfide)、3-巯基丙基三乙氧基矽烷 (3-mercaptopropyltriethoxysilane)、3-三乙氧基甲矽烷基丙基-N,N-二甲基硫代胺基甲醯基四硫化物 (3-triethoxysilyl propyl-N,N-dimethylthiocarbamoyl tetrasulfide)、3-三乙氧基甲矽烷基丙基苯並噻唑四硫化物 (3-triethoxysilylpropyl benzothiazole tetrasulfide) 或其類似物。偶聯劑用量可以是以所用橡膠計之 1 至 15 重量份，以 5 至 10 重量份為佳。

【0068】 硫化助劑包括硫化反應活化劑以及硫化促進劑。

【0069】 硫化反應活化劑例如為氧化鋅或硬脂酸。

【0070】 硫化促進劑可為巯基苯並噻唑 (mercapto-benzthiazoles)、次磺醯胺 (sulfenamides)、胍 (guanidines)、二硫代胺基甲酸酯 (dithiocarbamates)、硫脲 (thioureas) 或硫代碳酸酯 (thiocarbonates)。硫化促進劑較佳為次磺醯胺硫化促進劑 (sulfenamide accelerators)，其中次磺醯胺硫化促進劑例如是環己基苯並噻唑次磺醯胺 (cyclohexylbenzothiazole-sulfenamide)、二環己基苯並噻唑次磺醯胺 (dicyclohexylbenzothiazole-sulfenamide)、丁基苯並噻唑次磺醯胺 (butylbenzo- thiazolesulfenamide) 或上述化合物的組合。硫化促進劑更佳為 N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺 (N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide, CBS)、二苯胍 (Diphenyl Guanidine, DPG) 或上述化合物的組合。

【0071】 硫化劑例如硫或有機硫提供者。所述硫化助劑(硫化反應活化劑、硫化促進劑)和硫化劑之總用量可以是以所用橡膠計之 0.1 至 15 重量份，以 0.5 至 5 重量份為佳。

【0072】 防老劑例如是 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基對苯二胺 (6PPD)。防老劑用量可以是以所用橡膠計之 1 至 10 重量份。

〈實施例〉

實施例 1

【0073】 首先，將 8 公斤之環己烷加入反應槽中當作溶劑，並將反應系統的溫度維持於 45°C。接著，取 6.4 克之 2,2-雙(2-四氫呋

喃基)丙烷 (2,2-di(2-tetrahydrofuryl) propane, DTHFP) 加入反應槽中，做為微結構調整劑。然後，取 0.8 克之正丁基鋰 (n-butyllithium, n-BL) 加入反應槽中做為聚合反應的起始劑。在此，微結構調整劑相對於聚合起始劑的莫耳比實質上約為 2:1。接著，取 447 公克的苯乙烯 (styrene) 做為乙烯基芳香烴單體、1683 公克的丁二烯 (butadiene) 做為共軛二烯單體，加入反應槽中進行聚合反應。之後，加入 74.6 克的丁二烯單體進行反應。此時，取樣並且去除樣品的溶劑後，利用 IR 或 NMR 測量共聚物中 1,2 結構之含量，結果發現 1,2 結構在所有丁二烯結構單元中所佔比例為 63%。此共聚物的苯乙烯結構單元約佔整體丁二烯結構單元與苯乙烯結構單元的 21 重量%，且丁二烯結構單元約佔整體丁二烯結構單元與苯乙烯結構單元的 79 重量%。

【0074】 待反應槽中的反應物進行反應約 15 分鐘後，加入 0.12 phr (2.6 克) 的氯化三丁錫 (tin tetrachloride, TBSnCl) 做為第一改質劑。接著，反應 15 分鐘後，再加入 0.004 phr (0.09 克) 的甲醯胺 (formamide) 做為第二改質劑。第一改質劑的用量為 8.00×10^{-3} mole (= $2.6/325.51$)；第二改質劑的用量為 2×10^{-3} mole (= $0.09/45$)；並且兩者的莫耳數比為 8:2。

【0075】 接著，可使用醇類 (如甲醇、乙醇或異丙醇) 析出粗產物，或以水蒸汽去除溶劑來獲得粗產物。將上述粗產物乾燥後，即可得到無油的實施例 1 的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。

實施例 2-3 與比較例 4-6

【0076】 實施例 2-3 與比較例 4-6 的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物是以與實施例 1 相同的步驟來製備。惟，不同之處在於：第一改質劑與第二改質劑之使用量(如表 1 所示)。

比較例 7

【0077】 比較例 7 的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物是以與實施例 1 相同的步驟來製備。惟，不同之處在於氯化三丁錫(TBSnCl)與甲醯胺(formamide)之使用量為 5:5 與實施例 3 相同，但是改質反應順序顛倒(先以甲醯胺(formamide)做為第一改質劑、再以氯化三丁錫(tin tetrachloride, TBSnCl)做為第二改質劑)。

表 1

		實施例			比較例		
		1	2	3	4	5	6
第一改質劑 (TBSnCl)	克	2.6	2.3	1.6	0	0.16	3.26
	phr	0.12	0.1	0.07	0	0.007	0.14
第二改質劑 (formamide)	克	0.09	0.14	0.23	0.45	0.43	0
	phr	0.004	0.006	0.01	0.02	0.019	0
第一改質劑與第二改質劑的莫耳比		8 : 2	7 : 3	5 : 5	0 : 10	0.5 : 9.5	10 : 0
第一改質劑與第二改質劑相對於起始劑(n-BL)的莫耳比		1	1	1	1	1	1

〈實驗例〉

實驗例 1

【0078】 首先，取上述實施例 1 無油的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物 790 克(100 phr)與以下物質進行混練，以製得橡膠組合物。在橡膠中投入碳黑 (HAF 330 ; 50 phr , 395 公克)、油 (Treated Distillate Aromatic Extract, TDAE , 5.0 phr , 39.5g)、ZnO (3 phr , 23.7 公克)、硬酯酸混合 (1.5 phr , 11.9 公克)，待溫度上升至 150°C 出料後，常溫老化 24 小時。如此一來，便可獲得混膠。上述之程序是以班伯里 (banbury) 式混合機完成。出料後之混膠在滾動 (roll) 式混合機中添加 1.25 phr 的 N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺、1.75 phr 的硫後進行硫化，以製得橡膠組合物。製備橡膠組合物使用之材料的資訊如下所示。

碳黑：HAF 300，由中國橡膠合成製造。

油：由 Treated Distillate Aromatic Extract, TDAE, Vivtec 500, H&R 製造。

氧化鋅：ZnO，由 HA 製造。

N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺：N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulphenamide, CBS，由 FLEXSYS 製造。

硫：三角牌。

硬酯酸：TPSA1865，由 CV. Pacific Indochem 製造。

實驗例 2-實驗例 3

【0079】 實驗例 2-實驗例 3 的橡膠組合物是以與實驗例 1 相同的步驟來製備。惟，不同之處在於：實驗例 2 以及實驗例 3 的橡膠組合物是分別以實施例 2 以及實施例 3 的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物取代實施例 1 的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物來製備。

實驗例 4-實驗例 7

【0080】 實驗例 4-實驗例 7 的橡膠組合物是以與實驗例 1 相同的步驟來製備。惟，不同之處在於：實驗例 4-實驗例 7 的橡膠組合物是分別以比較例 4-比較例 7 的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物取代實施例 1 的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物來製備。

〈評價方式〉

1. 黏度

【0081】 摩尼黏度：以 Alpha Technology 公司型號 MV-2000 的機器參照 ASTM D-1646 方式量測，量測溫度條件為 100°C，量測時間為 1+4 分鐘，分別測定共聚物(實施例與比較例)、橡膠(實驗例)組合物的摩尼黏度(混膠黏度(mooney)、橡膠組合物黏度以及前述兩者之黏度差 Δ Mooney)。摩尼黏度越低表示該橡膠組成物的加工性(processability)越佳， Δ Mooney 表示加工後黏度增加幅度越低，越易加工。

2. 耐磨耗度

【0082】 耐磨耗度是以耐磨耗試驗機 GT-7012-D 參照 DIN53 516 之方式量測，試片大小為 29 cm (直徑) × 12.5 mm (厚度)。耐磨耗度之值越小，表示耐磨損的能力越好。

3. 動態儲存彈性模數差 ($\Delta E'$)

【0083】 使用 TA 儀器公司製造，型號為 DMA Q800 的黏彈性測定裝置來測定橡膠組成物的動態儲存彈性模數。測定模式為拉伸模式，測定頻率為 20 Hz。測定動態儲存彈性模數 (E') 的溫度設定在 60°C，測定的形變程度為 0.5%至 10%。在形變程度 0.5%測得的動態儲存彈性模數減去在形變程度 10%測得的動態儲存彈性模數即為動態儲存彈性模數差 ($\Delta E'$)，單位為 MPa。 $\Delta E'$ 也稱為佩恩效應 (Payne Effect)， $\Delta E'$ 的數值愈小，表示橡膠組成與碳黑的相容性愈好。

4. 損失正切($\tan \delta$ (0°C) 及 $\tan \delta$ (60°C))

【0084】 使用 TA 儀器公司製造，型號為 DMA Q800 的黏彈性測定裝置來測定橡膠組成物的損失正切 ($\tan \delta$)。測定損失正切時的溫度選擇在 0°C 與 60°C，且測定損失正切的升溫速度為每分鐘 3°C。在 0°C 的測試可以視為模擬輪胎在結冰路面上的表現，其損失正切越高，代表橡膠組合物之耐濕滑性越好；在 60°C 的測試則

可以視為模擬輪胎在高速行駛時的表現，其損失正切越低，代表橡膠組合物之滾動阻力越低。

【0085】 實施例 1-實施例 6 以及比較例 1-比較例 3 之混膠、橡膠組合物的評價結果如表 2 所示。

表 2

	實驗例						
	1	2	3	4	5	6	7
混膠黏度 (Pa·s)	56	58	61	66	52	74	63
橡膠組合物 黏度 (Pa·s)	83	87	90	92	89	110	92
Δ Mooney (Pa·s)	27	29	31	29	37	36	29
耐磨耗度	0.084	0.083	0.081	0.087	0.089	0.082	0.083
$\Delta E'$ (MPa)	2.6	2.4	2.5	3.1	4.6	2.8	3.2
Tan δ (0°C)	0.735	0.723	0.709	0.668	0.504	0.817	0.611
Tan δ (60°C)	0.090	0.084	0.083	0.081	0.090	0.086	0.082

〈評價結果〉

【0086】 請參看表 2，實驗例 4 為僅使用第二改質劑來製備的橡膠組合物。相較於此，實驗例 1-實驗例 3 使用第一改質劑以及第二改質劑來製備的橡膠組合物。從實驗結果來看，實驗例 4 的黏度、耐磨耗度以及動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)高於實驗例 1-實驗例 3，且實驗例 4 的損失正切 Tan δ (60°C)低於實驗例 1-實驗例 3。由此可知，僅使用第二改質劑來製備的橡膠組合物的加工性、耐濕滑性以及與碳黑的相容性不佳。

【0087】 實驗例 6 為僅使用第一改質劑來製備的橡膠組合物。從實驗結果來看，實驗例 6 的黏度以及動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)高於實驗例 1-實驗例 3。由此可知，僅使用第一改質劑來製備的橡膠組合物的加工性以及與碳黑的相容性不佳。

【0088】 實驗例 5 為使用第一改質劑與第二改質劑(其莫耳比為 0.5 : 9.5)來製備的橡膠組合物。相較於此，實施例 1-實驗例 3 為使用第一改質劑與第二改質劑(其莫耳比為 5 : 5 至 8 : 2)來製備的橡膠組合物。從實驗結果來看，實驗例 5 的耐磨耗度以及動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)高於實驗例 1-實驗例 3，且實驗例 5 的損失正切 $\text{Tan } \delta$ (0°C)低於實驗例 1-實驗例 3。由此可知，使用第一改質劑與第二改質劑的莫耳比為 0.5:9.5 的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物來製備的橡膠組合物，其耐濕滑性以及與碳黑的相容性不佳。

【0089】 實驗例 7 為使用改質反應順序不同的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物來製備的橡膠組合物相較於此，實驗例 1-實驗例 3 為先使用第一改質劑再使用第二改質劑來進行改質的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物來製備的橡膠組合物。從實驗結果來看，實驗例 7 的動態儲存彈性模數差($\Delta E'$)高於實驗例 1-實驗例 3，且實驗例 7 的損失正切 $\text{Tan } \delta$ (0°C)低於實驗例 1-實驗例 3。由此可知：改質反應順序不同的末端改質的共軛二烯-乙炔基芳香烴共聚物來製備的橡膠組合物，其耐濕滑性以及與碳黑的相容性不佳。

【0090】 綜上所述，本發明提出一種末端改質的共軛二烯-乙炔基

芳香烴共聚物的合成方法，其中以含錫化合物以及含-CM-N<連結基團的化合物作為改質劑。根據此方法合成的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物不僅與碳黑具有良好的相容性，也具有良好的加工性。一種可能的原因是於合成期間在共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的末端引入了-CM-N<連結基團，以增加與碳黑的混練均勻性。因此，這種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物適於製造輪胎，且其製成的輪胎在高速行駛時表現優秀的滾動阻力，在結冰路面上則能表現出色的耐濕滑性。

【0091】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0092】 無

申請專利範圍

1. 一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，包括：

以 2：1~5：1 的重量比使共軛二烯單體與乙烯基芳香烴單體在微結構調整劑與有機鹼金屬化合物的存在下進行反應，以生成具有活性端的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物；

使所述具有活性端的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物與第一改質劑進行反應，以生成中間產物；

使所述中間產物與第二改質劑進行反應，以生成末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，所述第一改質劑是含錫化合物，所述第二改質劑是含-CM-N<連結基團的化合物，其中 M 為硫原子或氧原子，其中所述第一改質劑與所述第二改質劑之用量的莫耳比是 1：4~4：1。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，以所述共軛二烯單體與所述乙烯基芳香烴單體的總量為 100 重量份計，所述第一改質劑與所述第二改質劑的總用量是 0.001 重量份~1 重量份，且所述第一改質劑和所述第二改質劑的總莫耳數與所述有機鹼金屬化合物的莫耳數的比值為 0.95~1.05。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，其中所述微結構調整劑是選自四氫呋喃、二乙醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基苯和 2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷所構成的群組中的至少一種，所述第一改質劑包括鹵化錫化合物或鹵化有機錫化合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳

香烴共聚物的合成方法，其中所述鹵化有機錫化合物包括二乙基二氯化錫、二丁基二氯化錫、氯化三丁錫、二苯基二氯化錫或三苯基氯化錫。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物的合成方法，其中所述第二改質劑包括醯胺類化合物、醯亞胺類化合物、內醯胺類化合物、尿素類化合物或異三聚氰酸衍生物。

6. 一種末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，由 (A) 共軛二烯單體及 (B) 乙烯基芳香烴單體聚合生成共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物後，經 (C) 第一改質劑改質後再與 (D) 第二改質劑改質而產生，其中

所述末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物中，由 (A) 共軛二烯單體所構成的重複單元與所述 (B) 乙烯基芳香烴單體所構成的重複單元的重量比為 2 : 1 ~ 5 : 1，

所述 (C) 第一改質劑是含錫化合物，

所述 (D) 第二改質劑是含 -CM-N< 連結基團的化合物，其中 M 為硫原子或氧原子，

且所述 (C) 第一改質劑與所述 (D) 第二改質劑的莫耳比是 1:4 ~ 4:1。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，其中所述第一改質劑包括鹵化錫化合物或鹵化有機錫化合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，其中所述鹵化有機錫化合物包括二乙基二氯化錫、二丁基二氯化錫、氯化三丁錫、二苯基二氯化錫或三苯基氯化錫。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物，其中所述第二改質劑包括醯胺類化合物、醯亞胺類化合物、內醯胺類化合物、尿素類化合物或異三聚氰酸衍生物。

10. 一種橡膠組合物，包括碳黑及如申請專利範圍第 6 項至第 9 項中任一項所述的末端改質的共軛二烯-乙烯基芳香烴共聚物。