



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I485129 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：098136178

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : C07C321/08 (2006.01)

C08K5/37 (2006.01)

C08L9/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/30 美國

12/290,367

(71)申請人：默曼堤效能材料股份有限公司 (美國) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC. (US)

美國

(72)發明人：克魯斯 李查 CRUSE, RICHARD W. (US)；約克 威廉 YORK, WILLIAM MICHAEL (US)；瑞克 卡拉 RECKER, CARLA (DE)；克雷蒙 湯瑪士 KRAMER, THOMAS (DE)；荷洛葛 凱瑟琳娜 HERZOG, KATHARINA (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 0432406A2

JP 2008-138198A

US 2005/0058689A1

WO 2004/112482A2

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

經交聯含多硫化物之環脂族化合物、其製法、含彼之經填充硫可硬化彈性體組合物、及由彼製成之物件

CROSSLINKED POLYSULFIDE-CONTAINING CYCLOALIPHATIC COMPOUND, PROCESS FOR ITS PREPARATION, FILLED SULFUR-VULCANIZABLE ELASTOMER COMPOSITION CONTAINING SAME AND ARTICLES FABRICATED THEREFROM

(57)摘要

一種經交聯含多硫化物之環脂族化合物，可用作經填充硫可硬化彈性體組合物之交聯劑，係以下列通式表示：

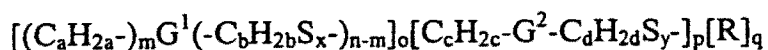


其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n [R_2 SiO-]_r$ 基； G^2 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 2 價的飽和二價環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n [R_2 SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 x 及 y 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； c 為 1 至 6； d 為 1 至 6； m 為 1 或 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0 或正整數； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1 至 10 及 y 為 1 至 10，其先決條件為，(i) 至少一個 x 為 2 至 10；(ii) p 對 o 之比為小於 1 比 5；及 q 等於 $(C_a H_{2a})_m G^1 (-C_b H_{2b} S_x)_{n-m}$ 及 $C_c H_{2c} -G^2 -C_d H_{2d} S_y$ 基之未填充價的總和。

A crosslinked polysulfide-containing cycloaliphatic compound, useful as a crosslinker for filled sulfur-vulcanizable elastomer compositions, is represented by the general formula: $[(C_a H_{2a})_m G^1 (-C_b H_{2b} S_x)_{n-m}]_o [C_c H_{2c} -G^2 -C_d H_{2d} S_y]_p [R]_q$ wherein G^1 is a saturated, monocyclic aliphatic group of valence n containing from 5 to 12 carbon atoms and optionally containing at least one halogen or a saturated monocyclic silicone $[RSiO-]_n [R_2 SiO-]_r$ group of valence n ; G^2 is a saturated, divalent cyclic aliphatic group of valence 2 containing from 5 to 12 carbon atoms and optionally containing at least one halogen or a saturated monocyclic silicone $[RSiO-]_n [R_2 SiO-]_r$ group of valence n ; each R independently is a selected from the group consisting of a hydrogen atom, monovalent hydrocarbon of up to 20 carbon atoms and a halogen atom; each occurrence of subscripts $a, b, c, d, m, n, o, p, q, x$ and y independently is an integer wherein a is 2 to 6; b is 2 to 6; c is 1 to 6; d is 1 to 6; m is 1 or 2; n is 3 to 5; o is a positive integer, p is 0 or a positive integer; q is a positive integer; r is an integer of from 0 to 3; x is 1 to 10 and y is 1 to 10, with the provisos that, (i) at least one x is 2 to 10; (ii) the ratio of p to o is less than 1 to 5; and q is equal to the sum of unfilled valences of the $(C_a H_{2a})_m G^1 (-C_b H_{2b} S_x)_{n-m}$ and $C_c H_{2c} -G^2 -C_d H_{2d} S_y$ - groups.

式 (1)

(1)



公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98136178

CNC 92/8 (2006.01)

※申請日：98 年 10 月 26 日

※IPC 分類：

C08K 5/17 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

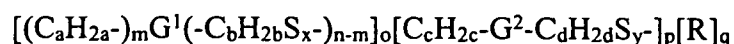
C08L 9/0 (2006.01)

經交聯含多硫化物之環脂族化合物、其製法、含彼之經填充硫可硬化彈性體組合物、及由彼製成之物件

Crosslinked polysulfide-containing cycloaliphatic compound, process for its preparation, filled sulfur-vulcanizable elastomer composition containing same and articles fabricated therefrom

二、中文發明摘要：

一種經交聯含多硫化物之環脂族化合物，可用作經填充硫可硬化彈性體組合物之交聯劑，係以下列通式表示：



其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； G^2 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 2 價的飽和二價環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 x 及 y 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； c 為 1 至 6； d 為 1 至 6； m 為 1 或 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0 或正整數； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1 至 10 及 y 為 1 至 10，其先決條件為，

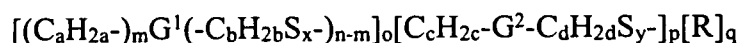
(i) 至少一個 x 為 2 至 10；

(ii) p 對 o 之比為小於 1 比 5；及

q 等於 $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基之未填充價的總和。

三、英文發明摘要：

A crosslinked polysulfide-containing cycloaliphatic compound, useful as a crosslinker for filled sulfur-vulcanizable elastomer compositions, is represented by the general formula:



wherein G^1 is a saturated, monocyclic aliphatic group of valence n containing from 5 to 12 carbon atoms and optionally containing at least one halogen or a saturated monocyclic silicone $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ group of valence n ; G^2 is a saturated, divalent cyclic aliphatic group of valence 2 containing from 5 to 12 carbon atoms and optionally containing at least one halogen or a saturated monocyclic silicone $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ group of valence n ; each R independently is a selected from the group consisting of a hydrogen atom, monovalent hydrocarbon of up to 20 carbon atoms and a halogen atom; each occurrence of subscripts $a, b, c, d, m, n, o, p, q, x$ and y independently is an integer wherein a is 2 to 6; b is 2 to 6; c is 1 to 6; d is 1 to 6; m is 1 or 2; n is 3 to 5; o is a positive integer, p is 0 or a positive integer; q is a positive integer; r is an integer of from 0 to 3; x is 1 to 10 and y is 1 to 10, with the provisos that,

(i) at least one x is 2 to 10;

(ii) the ratio of p to o is less than 1 to 5; and

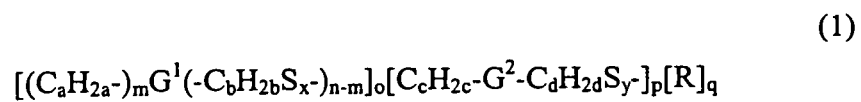
q is equal to the sum of unfilled valences of the $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ and $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ groups.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(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：式（1）



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機硫化合物、其製法、包含作為交聯劑（硬化劑）的有機硫化合物之經填充硫可硬化組合物及由該等組合物製成之物件例如輪胎、輪胎胎面、擋風雨條、軟管、帶、封條、墊圈、鞋底、等等。

【先前技術】

相關技術說明

元素硫普遍用作不飽和二烯彈性體（橡膠）之硬化劑。與硫形成之交聯主要是多硫化物交聯，其增加彈性體硫化橡膠的熱穩定性。

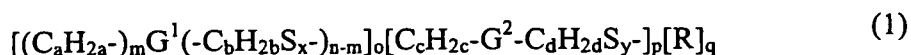
具有含硫反應基之有機化合物作為二烯橡膠的硬化劑之用途為已知的。這些有機硫化合物時常只包含二個化學鍵至橋聯基之二硫胺基甲酸酯或硫代磺酸酯基。由該等化合物提供之低數目的連結點造成二烯橡膠的交聯不足，因此無法達成顯示磨耗、牽引及滾動阻力之滿意平衡的硫化橡膠。在其中超過二個二硫胺基甲酸酯或硫代磺酸酯基化學鍵結至橋聯基之例子中，橋聯基時常包含不定的鍵聯例如醚或酯鍵聯或缺乏當經交聯（硬化）彈性體為受到機械應力時，消散會擴散裂紋之能量所需的可撓性。當這些硬化劑硬化該二烯橡膠時，它們產生影響硬化速率、鋼帶的腐蝕、及硬化彈性體的物理性質之副產物，例如胺類及硫代磺酸類。

想要的是具有用於硫可硬化彈性體之交聯劑，其改良由其製成之物件（例如）擋風雨條、軟管、帶、封條、墊圈、鞋底、輪胎及輪胎元件的磨耗性質，特別是撕裂及磨料磨耗，同時維持硬度、於 40℃ 以上之溫度的較低 $\tan\delta$ 值及在從 5℃ 至 -15℃ 的溫度之增加的 $\tan\delta$ 值，而在硬化反應期間不產生不良副產物。

【發明內容】

發明概述

根據本發明，提供一種下列通式的經交聯含多硫化物之環脂族化合物，及其混合物：



其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； G^2 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 2 價的飽和二價環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 x 及 y 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； c 為 1 至 6； d 為 1 至 6； m 為 1 或 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0 或正整數； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1 至 10 及 y 為 1 至 10，其先決條件為，

(i) 至少一個 x 為 2 至 10；

(ii) p 對 o 之比為小於 1 比 5；及

(iii) q 等於 $(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_n$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y$ -基之未填充價的總和。

此外，根據本發明，前述經交聯含多硫化物之環脂族化合物係藉由包含下列之方法製備：

a) 使多烯基取代之環烷與硫代酸 (thioacid) 在自由基源存在下反應以提供多-硫代羧酸酯 (thiocarboxylate)-取代之烷基環烷；

b) 使多-硫代羧酸酯 (thiocarboxylate)-取代之烷基環烷與去封端劑 (deblocking agent) 反應以形成游離多-硫醇-官能烷基環烷；

c) 使該游離多-硫醇-官能烷基環烷與選自以下列通式表示之鹵化含硫化合物的氧化劑反應：



其中 X^1 為氯、溴或碘原子， X^2 為 X^1 、氫或最多至 12 個碳原子之烴，及 z 獨立地為整數，其中 z 為 1 至 10；過氧化物；氫過氧化物；及氧，

以提供經交聯含多硫化物之環脂族化合物。

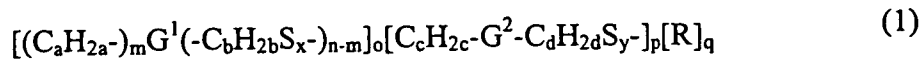
根據本發明之另一觀點，提供一種可硬化經填充彈性體組合物，其包含

(i) 至少一種硫可硬化彈性體；

(ii) 至少一種顆粒填充劑；及，

(iii) 交聯有效量的作為硫可硬化彈性體 (i) 之交聯劑的至少一種下列通式的經交聯含多硫化物之環脂族化

合物：



其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； G^2 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 2 價的飽和二價環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 x 及 y 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； c 為 1 至 6； d 為 1 至 6； m 為 1 或 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0 或正整數； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1 至 10 及 y 為 1 至 10，其先決條件為，

(i) 至少一個 x 為 2 至 10；

(ii) p 對 o 之比為小於 1 比 5；及

(iii) q 等於 $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基之未填充價的總和。

根據本發明之另一觀點，物件例如輪胎或輪胎元件例如胎面、軟管、帶、封條、墊圈、等等係藉由某量之前述可硬化經填充彈性體組合物模製成所要物件形狀及其後硬化該組合物而製成。

在本文之說明書及申請專利範圍中，下列術語及詞句被了解為依照指示。

術語“彈性體”為“橡膠”同義字，且因此可互換。

詞句“偶合劑”表示一種能夠在可硬化彈性體及其填充劑之間建立有效化學及／或物理鍵結之試劑。有效偶合劑具有能夠與填充劑物理及／或化學鍵結之官能基，例如，偶合劑之矽原子和填充劑之羥基（OH）表面基之間，以形成表面-O-Si鍵，例如，矽氧烷，如矽石之情形中當表面包含矽醇類時，及，例如，由於橡膠的硬化（硬化）而能夠與彈性體物理及／或化學鍵結之硫原子。

詞句“填充劑”表示一種加至彈性體以擴充彈性體或強化彈性體網路之物質。強化填充劑為其模數高於彈性體組合物之有機聚合物且當彈性體受到應力時能夠吸收來自有機聚合物的張力的材料。填充劑包括纖維、粒子及板狀結構且可由無機材料例如矽酸類、矽石、黏土、陶瓷、碳、矽藻土及有機材料例如有機聚合物組成。填充劑基本上可對與其摻合之其他橡膠成分是惰性的，或其可與之反應。

詞句“顆粒填充劑”表示一種粒子或形成凝聚體或黏聚物之粒子的群組。可使用於本文中之粒子填充劑基本質上對偶合劑是惰性的，其摻合（例如）矽烷偶合劑，或其可與之反應。

術語“載體”表示一種具有高吸附作用或吸附能力及能夠攜帶最多至 75 百分比可使用於橡膠混合物之液體成分而保持其自由流動及乾性質的多孔聚合物或高表面積填充劑。有效載體在此基本上對液體成分為惰性且當加入到硫可硬化彈性體組合物時能夠釋放或去吸附液體。

除了實例之外或其中另有指示，在說明書及申請專利

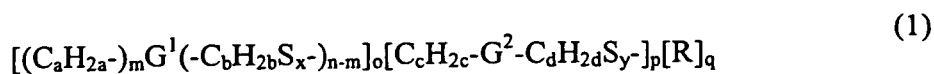
範圍中陳述之所有表現材料之量、反應條件、時間期間、材料之定量性質、等等的數字應了解為在所有例子中以術語“約”修飾。

應了解在本文中所列的數字範圍包括所有在範圍內的子範圍及該等範圍或子範圍的各種終點的任何組合。

應進一步了解任何如屬於結構上、組合上及／或官能上相關化合物、材料或物質的群組之明白地或暗示地揭示在說明書中及／或列於申請專利範圍中的化合物、材料或物質包括群組的個別代表及其所有組合。

本發明的詳細說明

本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物係以下列通式表示：



其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n [R_2SiO-]_r$ 基； G^2 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 2 價的飽和二價環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n [R_2SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 x 及 y 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； c 為 1 至 6； d 為 1 至 6； m 為 1 或 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0 或正整數； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1

至 10 及 y 為 1 至 10，其先決條件為，

(i) 至少一個 x 為 2 至 10；

(ii) p 對 o 之比為小於 1 比 5；及

(iii) q 等於 $(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_n$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y$ -基之未填充價的總和。

詞句“單價烴基”表示任何已從其去除一個氫原子之烴基且包括烷基、烯基、炔基、環烷基、環烯基、環炔基、芳基、芳烷基及芳烴基 (arenyl) 在內。

術語“烷基”表示任何單價飽和直鏈、支鏈及環烴基；術語“烯基”表示含有一或多個碳-碳雙鍵之任何直鏈、支鏈及環狀烴基，其中基之連接位置可於碳-碳雙鍵或基團中之其他位置；及術語“炔基”表示含有一或多個碳-碳參鍵且視情況亦含有一或多個碳-碳雙鍵的任何直鏈、分支鏈及環狀烴基，其中基之連接位置可於碳-碳參鍵、碳-碳雙鍵或基團中之其他位置。烷基之例子包括甲基、乙基、丙基及異丁基。烯基之例子包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、伸乙烯基 (ethyldeny) 降莰烷、亞乙基降莰烷基、伸乙烯基降莰烯及亞乙基降莰烯基。炔基之例子係包括乙炔基、炔丙基及甲基乙炔基。

詞句“環烷基”、“環烯基”及“環炔基”包括雙環、三環及較高環結構以及經烷基、烯基及／或炔基進一步取代之上述環結構。代表例包括降莰烷基、降莰烯基、乙基降莰烷基、乙基降莰烯基、環己基、乙基環己基、乙基環己烯基、環己基環己基及環十二烷三烯基。

術語“芳基”表示任何單價芳族烴基；術語“芳烷基”表示其中一或多個氫原子已被同數之相同及／或不同芳基（如本發明所定義）取代之任何烷基；及，術語“芳烴基”表示其中一或多個氫原子已被同數之相同及／或不同烷基（如本文中所定義）取代之任何芳基（如本文中所定義）。芳基的例子包括但苯基及萘基。芳烷基的例子包括苄基及苯乙基。芳烴基的例子包括甲苯基及二甲苯基。

在本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物中的飽和單環脂族基 G^1 之代表非限制例為三價、四價及五價環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環癸烷及環十二烷。應了解 C_aH_{2a} -及 $-C_bH_{2b}S_x$ -基之連接發生在關於環烷基環 G^1 之軸或平伏立體化學組態。含多硫化物之環脂族化合物在此也包括立體異構物的混合物，其中在任何立體異構物中的 C_aH_{2a} -及 $-C_bH_{2b}S_x$ -基之位置可全部在平伏位置、軸位置或平伏及軸位置二者。較佳者為立體異構物的混合物在此包含至少 50 重量百分比之異構物，其中全部 C_aH_{2a} -及 $-C_bH_{2b}S_x$ -基相對於環脂族基 G^1 在平伏位置，及更佳地包含至少 80 重量百分比，及最佳地至少 90 重量百分比之該立體異構物。有關環烷基環 G^1 之立體化學通常決定於多烯基取代之環烷中間物或反應物的製備。例如，在從順,反,反-1,5,9-環十二烷三烯之熱重排製備 1,2,4-三乙烯基環己烷中，反應條件可影響有關環己基環之立體化學。多烯基-取代之環烷的蒸餾或其他分離方法，例如製備型液相色層分析也可用以獲得所要比率之化學立體異構物。

在本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物中的飽和單環脂族基 G^2 之代表非限制例為二價環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環癸烷及環十二烷。應了解之 C_cH_{2c} -及 $-C_dH_{2d}S_y$ -基之連接發生在關於環烷基環 G^2 之軸或平伏立體化學組態。經交聯含多硫化物之環脂族化合物在此也包括立體異構物的混合物，其中在任何立體異構物中 C_cH_{2c} -及 $-C_dH_{2d}S_y$ -基之位置可全部在平伏位置、軸位置或平伏及軸位置二者。較佳者為立體異構物的混合物在此包含至少 50 重量百分比之異構物，其中全部 C_cH_{2c} -及 $-C_dH_{2d}S_y$ -基相對於環脂族基 G^2 在平伏位置，及更佳地包含至少 80 重量百分比，及最佳地至少 90 重量百分比之該立體異構物。有關環烷基環 G^2 之立體化學通常決定於二烯基取代之環烷中間物或反應物的製備。

R 在本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物的代表及非限制例為氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、2-乙基己基、環己基、環戊基、苯基、苯甲基、甲苯基、二甲苯基、甲基苯甲基、氨基、溴基、碘基等等。

二價連接基， C_aH_{2a} -，係鍵結至 G^1 及來自 $-C_bH_{2b}S_x$ -或 $-C_dH_{2d}S_y$ -基之端基硫。在此表示法中，在 $-C_bH_{2b}S_x$ -基之碳上的破折號（-）係定義為填充 G^1 之未經填充價的碳。在此表示法中，在基 $-C_dH_{2d}S_y$ -之碳上的破折號（-）係定義為填充 G^2 之未經填充價的碳。在基 $-C_bH_{2b}S_x$ -之硫上的破折號（-）係定義為鍵 S_x -之端基硫，其填充 C_aH_{2a} -、 C_cH_{2c} -或 R 的未經填充價。在基 $-C_dH_{2d}S_y$ -之硫上的破折號

(-) 係定義為鏈之端基硫 S_y- ，其填充 $C_aH_{2a}-$ 、 $C_cH_{2c}-$ 或 R 的未經填充價。

二價連接基， $C_cH_{2c}-$ ，係鍵結至 G^2 及來自 $-C_bH_{2b}S_x-$ 或 $-C_dH_{2d}S_y-$ 基之端基硫。在此表示法中，在基 $C_cH_{2c}-$ 之碳上的破折號 (-) 係定義為填充 G^2 之未經填充價的碳。

q 之值為正整數。必要限定條件要求 q 等於 $(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基之未填充價的總和。一般意謂在 $(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 之間形成所有的鍵之後，有包含破折號 (-) 之硫原子，其表示希望形成一鍵之鍵結電子。這些硫原子之數目以下列等式表示：

$$q = \Sigma (n-m) - \Sigma m$$

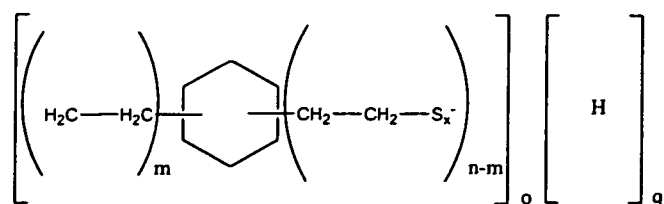
其中 $\Sigma (n-m)$ 為從 1 至 o 重複單元的各重複單元的 $(m-n)$ 之獨立值的總和， Σm 為從 1 至 o 重複單元的各重複單元的 m 之獨立值的總和。應了解各重複單元， $(C_aH_{2a}-)_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ ，可具有 m 及 n 之不同值。因為 q 為正數，所以 $\Sigma (n-m)$ 大於 Σm 。

本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物為經交聯材料，及因此“ o ”之值是大的。在一體系中，“ o ”之值較佳地為大於 50，更佳大於 100 及最佳地大於 1,000 之正整數。“ o ”之值係由經交聯含多硫化物之環脂族化合物的粒度測定。在另一體系中，粒度係在 0.1 微米至 10 公分，較佳地從 10 微米至 1 公分，及最佳地從 100 微米至 1 毫米之範圍。較小的粒度為較佳，因為小粒度的經交聯含多硫

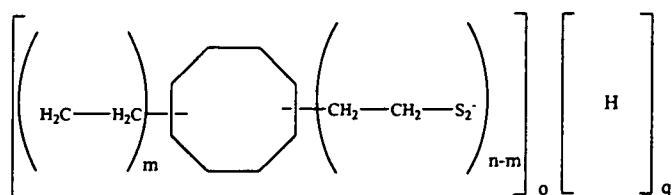
化物之環脂族化合物更容易分散在橡膠內。

二價連接基之代表及非限制例為伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基及伸己基。較佳連接基為伸乙基及伸丙基。

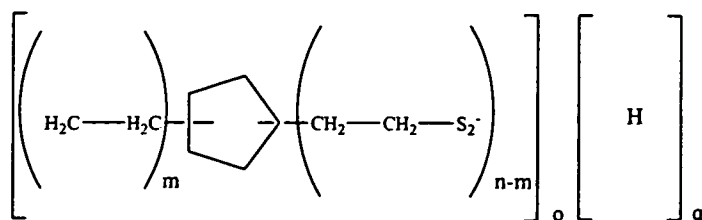
本發明含硫之環脂族化合物的代表及非限制例包括：



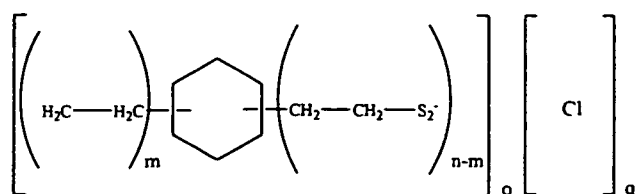
其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數，x 各自獨立地為從 2 至 6 之整數及在環上之取代為 1、2 及 4；



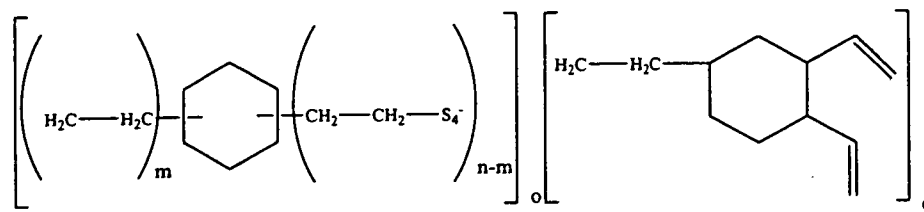
其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 4，o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代為 1、3、5 及 7；



其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代為 1、2 及 4；



其中 m 各自獨立為 1 或 2， n 為 3， o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代為 1、3 及 5；



其中 m 各自獨立為 1 或 2， n 為 3， o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代為 1、2、4；



其中 D 表示 $RSiO$ -單元， m 各自獨立為 1 或 2， n 為 3， o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代在矽原子上發生、等等。

較佳經交聯含多硫化物之環脂族化合物在此包括式 (1) 之化合物，其中 G^1 為三價環己基， G^2 為二價乙烯基環己基， x 及 y 為 2 至 5， a 、 b 、 c 及 d 之價為 2 或 3。更佳為當在環己基環上平均 50 百分比的取代為平伏位置時， a 、 b 、 c 及 d 為 2， x 及 y 為 3 至 5 及 R 為氫或從 1 至 12 個碳原子之單價烴。

本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物可藉由包含下列之方法製備：

a) 使多烯基取代之環烷與硫代酸 (thioacid) 在自由基源存在下反應以提供多-硫代羧酸酯 (thiocarboxylate) -取代之烷基環烷；

b) 使多-硫代羧酸酯 (thiocarboxylate) -取代之烷基環烷與去封端劑 (deblocking agent) 反應以形成游離多-

硫醇-官能烷基環烷；

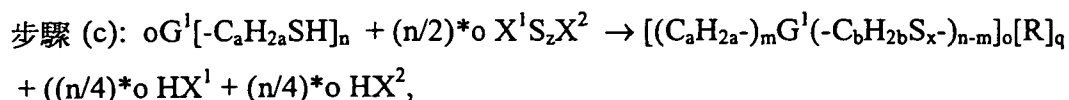
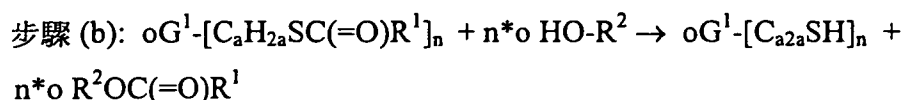
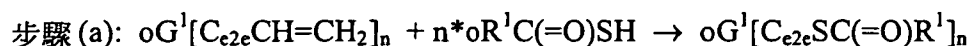
c) 使該游離多-硫醇-官能烷基環烷與選自以下列通式表示之鹵化含硫化合物的氧化劑反應：



其中 X^1 為氯、溴或碘原子， X^2 為 X^1 、氫或最多至 12 個碳原子之烴，及 z 獨立地為整數，其中 z 為 1 至 10；過氧化物；氫過氧化物；及氧，

以提供經交聯含多硫化物之環脂族化合物。

前述製備本發明經交聯含多硫化物之環脂族化合物的方法以反應步驟 (a) - (d) 之化學方程式說明：



其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 e 、 m 、 n 、 o 、 q 及 x 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； e 為 1 至 4； m 為 1 至 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1 至 10，其先決條件為，

(i) 至少一個 x 為 2 至 10；

(ii) p 對 o 之比小於 1 比 5，較佳地 p 對 o 小於 1 比 20 及更佳地小於 1 比 100 及最佳地該比為零；及

(iii) q 等於 $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基之未填充價的總和。

應了解對於上述方法， p 之值為零。對於式 (1) 之經交聯多-硫化物環脂族化合物，其中 p 為正整數，該方法將包括首先製造 $G^2[-C_{e2e}CH=CH_2]_n$ 及 $G^2[-C_{e2e}CH=CH_2]_2$ 之混合物，及然後使用此混合物作為步驟 (a) 中之反應物。

當想要製備聚二硫化物時，也就是，當 x 及 y 為 2 時，氧化劑為過氧化物、氫過氧化物、氧、空氣或氧與惰性氣體的混合物。

含硫環脂族化合物之異構物混合物係藉由包含三到五個烯基之多價環脂族化合物， $G[-C_eH_{2e}CH=CH_2]_n$ 的立體化學而測定，其中 G 、 e 及 n 如上述所定義。反應物之立體化學結構在步驟 (a) 中之硫羧酸基的加成反應中沒被改變。

三乙烯基環己烷，其為製備本發明的含硫環脂族化合物之較佳起始材料，可藉由 1,5,9-環十二碳三烯的熱解形成。1,5,9-環十二碳三烯在高溫下及任意地在觸媒存在下之轉化造成三乙烯基環己烷化合物之形成，如美國專利號 3,011,003 及英國專利號 848,637 中所揭示，其內容以引用方式合併於本文中。

步驟 (a) 之加成反應，其中硫羧酸與包含三到五個

烯基之多價環脂族化合物反應，可任意地在自由基（氧化）試劑存在下進行。適當的自由基試劑包括能夠將硫羧酸轉化成硫羧酸基之氧化劑，也就是， $R^1C(=O)S\cdot$ 且包括但不限制於氧、過氧化物、氫過氧化物、等等、及 UV 輻射。

在 $G[-C_aH_{2a}SC(=O)R^1]_n$ 中間物之製備中，使用 0.95 至 3 莫耳當量，較佳地 1.0 至 1.25 莫耳當量及最佳地化學計量數量之硫羧酸。

有效量的過氧化物或氫過氧化物自由基劑範圍可在從 0.01 至 2，及較佳地從 0.1 至 0.5，重量百分比，以包含三到五個烯基之環脂族化合物的重量為基準。當氧用作為自由基產生劑時，氧之來源可為純氧氣、空氣或氧及惰性氣體之混合物。氧及惰性氣體之混合物可包含從 3 至 15 重量百分比氧與餘量惰性氣體。空氣或氧及惰性氣體之混合物通常為較佳，由於純氧在有機材料存在下處理困難及這些之中，空氣為較佳。UV 輻射之來源可為安裝石英窗口之汞燈。

包含三到五個烯基之環脂族化合物的代表及非限制例包括 1,2,4-三乙烯基環己烷、1,2,4-三丙烯基環己烷、1,3,5-三己烯基環己烷、1,3,5,7-四乙烯基環辛烷、1,3,5,7,9-五乙烯基環癸烷，及至少 80 重量百分比順,順-1,2,4-三乙烯基環己烷及至少 5 重量百分比反,順-1,2,4-三乙烯基環己烷的混合物。

硫羧酸類之代表及非限制例包括硫乙酸、硫丙酸、硫

丁酸、硫己酸、等等。

過氧化物及氫過氧化物自由基試劑之代表及非限制例包括過氧化二(2,4-二氧苯甲醯基)、過氧異丁酸三級丁酯、過氧化二月桂醯基、過氧化二苯甲醯、過氧-2-乙基己酸三級-丁酯、1,1-二(三級-丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、二(三級-丁基過氧)環己烷、過氧-3,5,5-三甲基己酸三級-丁酯、過氧乙酸三級-丁酯、過氧苯甲酸三級-丁酯、過氧化二-三級-戊基、過氧化異丙苯基、二(三級-丁基過氧異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧)己烷、過氧乙酸三級-丁酯、過氧苯甲酸三級-丁酯、過氧化二-三級-戊基、過氧化異丙苯基、二(三級-丁基-過氧異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧)己烷、過氧化三級-丁基異丙基、2,5-二甲基-2,5-二(三級-丁基過氧)己炔-3、過氧化二-三級-丁基、等等。

步驟(a)之加成反應可使用 $G^1[-C_aH_{2a}SH]_n$ 中間物或 $G^1[-C_aH_{2a}SH]_n$ 及 $G^2[-C_aH_{2a}SH]_2$ 之混合物，在亞周圍溫度、周圍溫度或提高溫度下、於次大氣壓、大氣壓或超大氣壓及在溶劑不存在或存在下進行。適當的溫度範圍為從 0℃ 至 200℃ 且較佳為從 40℃ 至 150℃。反應通常將進行至完成。達成此所需要的時間將視所使用之特別反應條件及是否使用催化劑而定。從 5 分鐘到 24 小時之反應時間通常是適當的。較佳地，使用大氣壓。典型溶劑包括烴溶劑，包括芳族及脂族溶劑，及氯化溶劑。

步驟(b)之轉酯反應係藉由使起源於步驟(a)之

$G^2[-C_aH_{2a}SC(=O)R^1]_n$ 中間物或 $G^1[-C_aH_{2a}SH]_n$ 和

$G^2[-C_aH_{2a}SH]_2$ 的混合物與一種醇，任意地，在鹼觸媒存在下接觸而產生。醇量可從化學計量數量變化到大量過量。典型地，從 1 至 20 當量之醇可用以產生轉酯作用。或者，醯基可藉由皂化作用在鹼金屬氫氧化物存在下去除。典型鹼觸媒包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧化鈉、乙氧化鈉、甲氧化鉀、乙氧化鉀、等等。

步驟 (c) 之氧化反應係藉由使多-巰基-環脂族化合物 $G^1[-C_aH_{2a}SH]_n$ ，起源於步驟 (b) 或 $G^1[-C_aH_{2a}SH]_n$ 和 $G^2[-C_aH_{2a}SH]_2$ 的混合物，與選自由過氧化物、氫過氧化物、空氣、氧、空氣及惰性氣體的混合物所組成之氧化劑且較佳地與結構 $X^1S_zX^2$ 之氧化劑反應而產生，其中 G^1 、 G^2 、 X^1 、 X^2 、 a 及 n 如上述所定義。試劑， $X^1S_zX^2$ ，將硫醇氧化至二硫化物及也將額外的硫插入硫鏈內。步驟 (c) 之氧化反應可在亞周圍溫度、周圍溫度或提高溫度下、於次大氣壓、大氣壓或超大氣壓及在溶劑不存在或存在下進行。反應的溫度範圍可從 -10°C 至 200°C 且較佳地在 0°C 至 50°C 範圍內。反應通常將進行至完成。反應時間將視所利用反應條件而定。從 5 分鐘到 24 小時之反應時間通常是適當的。較佳地，使用大氣壓以便防止鹵化反應物之損失。典型溶劑包括烴溶劑，包括芳族及脂族溶劑，及鹵化溶劑，包括氟化及氯化溶劑。全鹵化溶劑（例如四氯化碳）對於防止鹵化反應物與溶劑之反應為較佳。

本發明的經交聯含多硫化物之環脂族化合物特別地可

用作硫可硬化彈性體 (i) 之交聯劑。經交聯含多硫化物之環脂族化合物具有從 3 至 5 個反應基，其在硬化反應期間反應且不產生任何不良副產物。經交聯含多硫化物之環脂族化合物在硬化反應期間分解而產生單體或寡聚物種類，其為有效交聯劑，因為該等化合物具有三至五個至橡膠分子之連接點。雖然不願受理論限制，但一般相信較高數目的連接點，例如大於 6，可在大橡膠中產生非常擁擠且不能夠有效地轉移應力或能源至聚合物鏈或填充劑的局部區域。此應力轉移由環脂族環結構促進。環控制它們從環指向外的多硫化物-官能基之間的平均距離。定向使反應基能夠連接到不同聚合物鏈，藉此改良交聯效率。除此之外，環脂族環可撓曲，在船型、椅型及扭型構形之間交替。在高應力下，環能夠改變以提供當橡膠組合物受到應力時吸收能源的路徑之構形。缺乏此性質，能源會指向在硬化橡膠組合物中造成不良磨耗及疲累性質之鍵切斷。直鏈及支鏈烷基不如在定向多硫化物基有效。芳族環為平面及剛性且因此不能夠經歷這些構形變化。有關環脂族環之較佳構形，尤其當環為 1,2,4-經取代之環己基時，為所有的順式結構。在橡膠中化合物之多硫化物基係於平衡且主要在於平伏位置，因為當構形改變至所有-軸的位置，發生 1,3 位體的交互作用。所有順式結構將多硫化物基定向於彼此遠離，將多硫化物基之間的平均距離最大化。

硫可硬化彈性體 (i) 在可硬化經填充彈性體組合物中的濃度在本文中可在組合物的整個重量之從 10 至 99 (

較佳地從 50 至 95，及更佳地從 60 至 85）重量百分比的整個重量。

顆粒填充劑（ii）在本發明之可硬化經填充彈性體組合物中的濃度可在組合物的整個重量之從 0.5 至 90（較佳地從 5 至 60，及更佳地從 10 至 50）重量百分比的範圍。

本發明經交聯含多硫化物之環脂族化合物（iii）在經填充硫可硬化彈性體組合物中的濃度可在組合物的整個重量之從 0.05 至 30（較佳地從 0.5 至 10，及更佳地從 2 至 5）重量百分比的範圍。

可用在本發明中之強化填充劑包括其中矽烷與填充劑之表面反應的填充劑。填充劑之代表例包括但不限於矽質填充劑、金屬氧化物例如矽石（熱解及／或沉澱）、二氧化鈦、鋁矽酸鹽及氧化鋁、黏土、滑石等等。填充劑可以水合形式提供。粒子，沉澱矽石尤其可用作填充劑，特別地當矽石具有反應表面矽醇類時。

填充劑之孔隙度可藉由（例如）汞孔隙度測量法之已知技術測量。根據此方法，在熱處理以移除揮發物之後用汞滲透填充劑之孔隙。測試條件利用 100 毫克試樣及在 105℃ 和周圍至約 2000 巴壓力下經 2 小時之期間移除揮發物。汞孔隙度測量法可根據 Winslow 等人在 ASTM bulletin，第 39（1959）中所述方法或根據 DIN 66133 進行。爲了測量，可使用 CARLO-ERBA 孔隙計 2000。矽石填充劑之平均汞孔隙度比表面積在此應在從 100 至 300 米²/克範圍內。

較佳矽石、氧化鋁及鋁矽酸鹽填充劑之孔徑分布根據該汞孔隙度在本文中被認為是致使其五百分比或以下之孔隙具有小於 10 奈米之直徑，其 60 至 90 百分比之孔隙具有 10 至 100 奈米之直徑，其 10 至 30 百分比之孔隙具有 100 至 1,000 奈米之直徑，及其 5 至 20 百分比之孔隙具有大於約 1,000 奈米之直徑。

適當矽石填充劑包括該等具有如以電子顯微鏡確定之（例如）在 10 至 50 奈米範圍內之平均粒度，雖然也可使用較小及較大的粒度。適合使用於本文之各種商業上可得之矽石包括（例如）該等來自 PPG Industries 者例如 HI-SIL 210 及 HI-SIL 243、等等；該等來自 Rhone-Poulenc 者例如 ZEOSIL 1165MP；該等例如 Degussa 者例如 VN2 及 VN3、等等，及該等例如來自 Huber 者例如 HUBERSIL 8745。

在一體系中，一或多種填充劑係與矽烷偶合劑組合。填充劑可為矽質填充劑例如矽石、氧化鋁及／或鋁矽酸鹽及碳黑強化顏料之混合物。因此，填充劑成分可為從 15 至 95 重量百分比的矽質填充劑與餘量為碳黑（例如具有從 80 至 150 之 CTAB 值）之混合物，且可包含從 0.1 至 20 重量百分比的矽烷偶合劑，說明地包括一個或更多的 3-巯丙基三乙氧基矽烷、雙-（3-三乙氧矽基丙基）四硫化物、雙-（3-三乙氧矽基丙基）二硫化物、S-硫辛酮酸（thiooctanonic acid）、3-三乙氧矽基丙基酯、及矽烷化核心多硫化物，其結構揭示於美國公開專利申請案

2008/0161461 及 2008/0161477 中，其整個內容以引用方式合併於本文中。在另一體系中，矽質填充劑對碳黑之重量比為至少 3 比 1，較佳地至少 10 比 1 及更佳地至少 30 比 1。

填充劑混合物可包含從 60 至 95 重量百分比之矽石、氧化鋁及／或鋁矽酸鹽及對應地，從 40 至 5 重量百分比碳黑、及從 0.1 至 20 重量百分比矽烷偶合劑，其先決條件為成分之混合物加總最多至 100 百分比。矽質填充劑及碳黑可預先摻合或在製造硬化橡膠時一起摻合。

硫可硬化彈性體 (i) 在本文中包括包括共軛二烯均聚物和共聚物及至少一種共軛二烯和芳族乙烯基化合物的共聚物。用於製備橡膠組合物之適當有機聚合物在該技藝為熟知且係描述於各種教科書中，包括“The Vanderbilt Rubber Handbook”，Ohm, R.F., R.T. Vanderbilt 公司，1990 及在“Manual for the Rubber Industry”，Kemperman, T.和 Koch, S. Jr., Bayer AG, Leverkusen, 1993。

在本發明一體系中，硫可硬化彈性體為溶液製備之苯乙烯-丁二烯橡膠 (SSBR)，例如，具有 5 至 50 百分比（較佳 9 至 36 百分比）之苯乙烯含量者。在本發明其他體系中，硫可硬化彈性體係選自自由乳液製備之苯乙烯-丁二烯橡膠 (ESBR)、天然橡膠 (NR)、乙烯-丙烯共聚物及三聚物 (EP、EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡膠 (NBR)、聚丁二烯 (BR)、等等及其混合物所組成之群組。

適當之共軛二烯彈性體包括但不限於異戊二烯及 1,3-

丁二烯，且適當之乙烯基芳族彈性體包括但不限於苯乙烯及 α 甲基苯乙烯。有用之聚丁二烯包括該等典型地包含約90重量百分比之順-1,4-丁二烯形式的單元。

硫可硬化彈性體(i)可選自例如至少一種之順-1,4-聚異戊二烯橡膠(天然及/或合成)、乳化聚合製備之苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠、有機溶液聚合製備之苯乙烯/丁二烯橡膠、3,4-聚異戊二烯橡膠、異戊二烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/異戊二烯/丁二烯三聚物橡膠、順-1,4-聚丁二烯、中乙烯基聚丁二烯橡膠(35-50百分比乙烯基)、高乙烯基聚丁二烯橡膠(50-75百分比乙烯基)、苯乙烯/異戊二烯共聚物、乳液聚合製備之苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三聚物橡膠及丁二烯/丙烯腈共聚物橡膠。就一些應用而言，可使用具有從20至28百分比鍵結苯乙烯之相對習用苯乙烯含量的乳液聚合製備之苯乙烯/丁二烯(ESBR)，或具有從30至45百分比之中至較高鍵結苯乙烯含量的ESBR。

三聚物中含有從2至40重量百分比鍵結丙烯腈的乳液聚合製備之苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三聚物橡膠亦考慮作為使用於本發明之以二烯為主之橡膠。

硬化(也就是，硫化)之彈性體組合物在本文中包含足夠量之填充劑(等)(ii)以顯示合理之高模數，如例如大於8 MPa之在100百分比張力下的模數，及高耐撕裂性，如例如大於25N之撕裂強度。本發明之一體系中，填充劑之組合重量可低達約5至約100份/百份(phr)。在另一體系中，填充劑之組合重量為從25至85 phr及在

另一體系中使用至少一個沉澱矽石為作為填充劑。該矽石可被示性為具有使用氮氣測量之在約 40 至約 600，且較佳地從 50 至 300 米²/克的 BET 表面積。測量表面積之 BET 方法係描述於 *Journal of the American Chemical Society*，第 60 冊，第 304 頁（1930）。矽石亦可被示性為具有從 100 至 350，及較佳地從 150 至 300 之苯二甲酸二丁酯（DBP）吸收值。此外，預期矽石及前述氧化鋁及鋁矽酸鹽可具有從 100 至 220 之 CTAB 表面積。CTAB 表面積係為以 pH 約 9 之溴化十六碳基三甲基銨評估的外表面積。該方法係描述於 ASTM D 3849。

實際上，經硬化之彈性體物件典型地係藉由以連續逐步方式熱機械混合硫可硬化彈性體（等）（i）、填充劑（等）（ii）及經交聯含多硫化物之環脂族交聯劑（等）（iii）以提供可硬化彈性體，接著模製及硬化該組合物以提供物件而製得。首先，就前述硫可硬化彈性體（等）及其他成分之混合而言，典型地排除經交聯含多硫化物之環脂族交聯劑，硫及硫硬化加速劑（總稱為固化劑）、彈性體（等）及各種彈性體混合成分典型地在至少一個且經常（在矽石填充之低滾動阻力輪胎之情形中）二或更多個製備熱機械混合階段（等）中於適當之混合器內摻合。該種製備混合係稱為非製造混合或非製造混合步驟或階段。該種製備混合通常在從 140℃ 至 200℃ 之溫度下，且對一些組合物在從 150℃ 至 170℃ 之溫度下進行。在該種製備混合階段之後，在最終混合階段（有時稱為製造混合階段）

中，在較低溫（例如從 50℃ 至 130℃）下將硬化劑及可能一或多種額外成分與橡膠混合物或組合物混合，以防止或延遲硫可硬化橡膠之過早硬化，有時稱為過早硫化。橡膠混合物（亦稱為橡膠混合物或組合物）典型地在前述各種混合步驟之間，有時在中間磨混方法之後或之間冷卻至例如約 50℃ 或更低之溫度。當期望模製及硬化經填充可硬化彈性體組合物時，將要量之組合物引入適當結構的模具中且在從 130℃ 至 200℃ 的溫度下，透過與本文經交聯含多硫化物之環脂族交聯劑之含硫基團及存在於組合物中之任何其他游離硫來源反應而達成橡膠之硬化。

熱機械混合係指在橡膠混合器中於高剪切條件下，因為混合橡膠混合物或一些橡膠混合物本身及橡膠混合成分之摻合物所發生之剪切力及相關摩擦，溫度自發性增加（即加熱）之現象。在混合及硬化方法中的各種步驟可發生數種化學反應。

可使用一或多種其他硫來源，例如元素硫形式，諸如但不限於 S₈。硫供體在此視為在從 140℃ 至 190℃ 範圍之溫度釋出游離或元素硫之含硫化合物。該等硫供體包括多硫化物硬化加速劑及有機矽烷多硫化物，在其多硫化物橋中具有至少兩個連接硫原子。游離硫來源在混合物中之量在此可與經交聯含多硫化物之環脂族交聯劑的添加相對獨立地選擇來控制或調整。

在本發明的一體系中，橡膠組合物可包含約 100 重量份橡膠（phr）之至少一種選自由共軛二烯均聚物和共聚

物及至少一種共軛二烯及芳族乙烯基化合物的共聚物所組成之硫可硬化橡膠、從 5 至 100 phr，及較佳地從 25 至 80 phr 的至少一種填充劑，最多至 5 phr 硬化劑及從 0.05 至 25 phr 的至少一種本發明經交聯含多硫化物之環脂族化合物作為交聯劑。

在另一體系中，填充劑組合物可包含以填充劑組合物總重計為從 1 至 85 重量百分比碳黑，及以橡膠組合物之總重計為從 0.5 至 10 重量份的至少一個本發明經交聯含多硫化物之環脂族化合物作為交聯劑。

橡膠組合物可藉由首先在第一熱機械混合步驟中摻合橡膠、填充劑及矽烷偶合劑，或如果需要以全部或部分矽烷偶合劑預處理之橡膠及填充劑至從 120°C 至 200°C 之溫度歷經約 2 至從 20 分鐘而製得。然後在後來的熱機械混合步驟中於從 50°C 至 100°C 之溫度下歷經 1 至 30 分鐘加入經交聯含多硫化物之環脂族交聯劑及其他硬化劑（如果存在）。溫度隨之再增加至從 130°C 至 200°C，且於從 5 至 60 分鐘中完成固化。

本發明另一體系中，該方法亦可包含以下額外步驟：製備具有根據由本發明製備之橡膠組合物所組成之胎面的輪胎或硫可硬化之橡膠的組合體，及在從 130°C 至 200°C 範圍內之溫度下使該組合體硬化。

本發明橡膠組合物可添加其他任意成分，包括偶合劑（例如矽烷偶合劑）、硬化助劑（例如硫化合物）、包括活化劑、延遲劑及加速劑，加工添加劑諸如油、塑化劑、

膠黏樹脂、矽石、其他填充劑、顏料、脂肪酸、氧化鋅、蠟、抗氧化劑及抗臭氧劑、膠溶劑、強化材料如例如碳黑等等。該等添加劑可根據所要用途及選用之硫可硬化材料來選擇，該選擇在熟習此技術者知識範圍內，如同熟習此技術者已知該等添加劑所需量。

硬化可於額外硫硬化劑存在下進行。適當之硫硬化劑的例子包括例如元素硫（游離硫）或供硫性硬化劑，例如，二硫化胺基、聚合多硫化物或習知添加於最終製造橡膠組合物混合步驟中之硫烯烴加合物。該技藝常見之硫硬化劑係於製造混合階段中使用或添加，其量範圍為從 0.4 至 3 phr 或甚至在一些情況下最多至 8 phr，在一體系中為從 1.5 至約 2.5 phr 之範圍及在另一體系中為從 2 至約 2.5 phr 之範圍。

在本文中可使用硬化加速劑，諸如，額外之硫供體，例如苯并噻唑類、二硫化烷基秋蘭姆類、胍衍生物及硫代胺基甲酸鹽類。這些加速劑之具體代表包括巰基苯并噻唑、二硫化四甲基秋蘭姆、二硫化苯并噻唑、二苯基胍、二硫代胺基甲酸鋅、二硫化烷基酚、丁基黃原酸鋅、N-二環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N-氧基二仲乙基苯并噻唑-2-次磺醯胺、N,N-二苯基硫脲、二硫代胺甲醯基次磺醯胺、N,N-二異丙基苯并噻唑-2-次磺醯胺、鋅-2-巰基甲苯咪唑、二硫代雙（N-甲基哌嗪）、二硫代雙（N-β-羥基乙基哌嗪）及二硫代雙（二苯甲基胺）。其他硫供體包括（例如）秋蘭姆及嗎啉衍

生物。該等供體之具體代表包括二硫化二嗎啉、四硫化二嗎啉、四硫化四甲基秋蘭姆、苯并噻唑基-2,N-二硫代嗎啉、硫塑料、六硫化二伸戊基秋蘭姆及二硫化己內醯胺。

使用加速劑控制硬化所需之時間及／或溫度並改良硫化橡膠之性質。在一體系中，可使用單一加速劑系統，即，主要加速劑。照慣例，主要加速劑（等）使用總量在從 0.5 至約 4 phr，及較佳地從 0.8 至 1.5 phr 之範圍。也可使用主要與次要加速劑之組合物，次要加速劑以較小量存在（例如從 0.05 至約 3 phr），以便活化並改良硫化橡膠之性質。也可使用延遲作用加速劑及／或硬化延遲劑。適當類型之加速劑有胺類、二硫化物類、胍類、硫脲類、噻唑類、秋蘭姆類、次磺醯胺類、二硫代胺基甲酸鹽類及黃原酸鹽類。在一體系中，主要加速劑係為次磺醯胺。若使用第二種加速劑，則次要加速劑可為胍、二硫代胺基甲酸鹽或秋蘭姆化合物。

膠黏劑樹脂之典型量如果使用的話為從 0.5 至 10 phr，及較佳地從 1 至 5 phr。加工助劑之典型量為 1 至 50 phr。適當加工助劑包括（例如）芳族、環烷及／或石蠟加工油。抗氧化劑之典型量為從 1 至 5 phr。代表性抗氧化劑包括二苯基-對-苯二胺及其他諸如例如“Vanderbilt Rubber Handbook”（1978）第 344-346 頁所確定者。抗臭劑之典型量為從 1 至 5 phr。脂肪酸（例如硬脂酸）之典型量，如果使用的話為從 0.5 至 3 phr。氧化鋅之典型量為從 2 至 5 phr。蠟（例如微晶蠟）之典型量為從 1 至

5 phr。膠溶劑（例如五氯苯硫酚及二苯甲醯胺二苯基二硫）之典型量為從 0.1 至 1 phr。

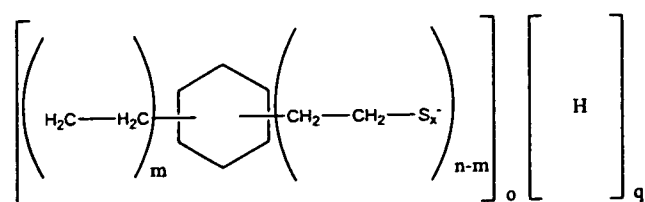
本發明硬化橡膠組合物可使用於各種目的，例如輪胎、擋風雨條、軟管、帶、封條、墊圈、鞋底、等等的製造。在本發明之一體系中，本文中所述之橡膠組合物特別可使用於輪胎胎面但亦可使用於輪胎之所有其他部分的製造。輪胎可藉各種熟習此技術者已知之方法建構、成形、模製及硬化。

【實施方式】

所提出之實例說明本文中的經交聯含多硫化物之環脂族化合物的合成及其作為經填充硫可硬化彈性體組合物的交聯劑之用途。

實例 1

此實例說明經交聯含多硫化物之化合物之製備，其中重複單元係以 1,2,4-三乙烯基環己烷為主，其結構為：



將硫乙酸（1,974 克，25.9 莫耳）進料至 5-升圓底燒瓶。使用燒結試管將空氣通入硫乙酸內。使用添加漏斗經 2.5 小時期間逐滴加入 1,2,4-三乙烯基環己烷（1,303 克，8.0 莫耳）。觀察到放熱。使用冰浴將溫度維持在 32℃。

在 4 個小時之後，移除冰浴及攪拌反應混合物另外 16 小時同時將空氣通過反應混合物。藉由在真空下於約 100℃ 汽提溶液去除過量硫乙酸。產率為定量的，產生 3,137 克之產物。GC 分析確認反應是完全的。

藉由轉酯反應去除鹽基。將 S,S,S-[2,2,2-(1,2,4-環己烷三基)三乙基]參硫乙酸酯中間物 (3,090 克, 7.9 莫耳) 進料至 5-升圓底燒瓶。加入乙醇 (1,070 克, 23.3 莫耳) 及乙氧化鈉 (68.6 克) 並攪拌。將混合物加熱至回流條件經 4 小時及藉由在大氣壓下蒸餾去除所形成之乙酸乙酯。加入額外量之乙醇 (672 克, 15.6 莫耳) 及將混合物回流過夜。藉由蒸餾去除乙醇及乙酸乙酯。將乙醇之加入及乙醇和乙酸乙酯之去除重複二次以上。1,2,4-參(2-巰乙基)環己烷中間物 (1,884 克) 為淺黃色混濁液體。

將 1,2,4-參(2-巰乙基)環己烷 (238 克, 0.9 莫耳) 及環己烷 (1,582 克) 進料至 5 升圓底燒瓶。將溶液用氮氣清洗及用冷水冷卻至約 15℃。將一氯化硫 (S_2Cl_2 , 182 克, 1.35 莫耳) 慢慢加入並攪拌經 1.75 小時期間及然後使靜置至室溫經額外半小時。黃色粉狀固體形成。將固體過濾及用額外環己烷洗滌。氮氣通過固體的過濾床過夜以將其乾燥。絨狀黃色固體之重量為 325 克。

比較例 1 及實例 2 和 3

在具有 2,600 立方體公分室體積之儀表化的“OOC”BANBURY®混合器中混合表 1 中之化合物。橡膠之混合係

以三個步驟進行。打開混合器且混合器於 80 rpm 及冷卻水於 71℃。將橡膠聚合物加至混合器中且衝實混合 30 秒。將填充劑及矽烷加至混合器且衝實混合 30 秒。除了油以外的表 1 之橡膠混合物的其他成分加至混合器且衝實混合 60 秒。將混合器速度降至 65 rpm 及將然後油加至混合器且衝實混合 60 秒。除去混合器喉部的粉塵及將成分衝實混合直到溫度到達 150℃。然後將成分混合額外 3 分鐘 30 秒。將混合器速度調整以將溫度固定在 150℃ 及 155℃ 之間。傾卸橡膠（從混合器移出），在設定於約 85℃ 至 90℃ 之輥磨機上形成片料，及然後使冷卻到周圍溫度。

在第二個步驟中，將第一個步驟之橡膠混合物再進料至混合器。混合器速度為 80 rpm，冷卻水設定於 71℃ 及衝壓力設定於 25 psi。將混合物衝實混合 150 秒同時使溫度最多至 150℃，及然後將混合器減至 50 rpm。將橡膠在 150℃ 及 155℃ 之間的溫度下混合 40 秒。在混合之後，傾卸橡膠（從混合器移出）及在設定於約 85℃ 至 90℃ 之輥磨機上形成片料。然後使橡膠冷卻到周圍溫度。

在第三個步驟中，將混合器速度設定於 50 rpm，冷卻水設定於 71℃ 及衝壓力設定於 25 psi。將第二個步驟之橡膠混合物及硬化劑衝實混合 190 秒同時使最終混合物的溫度最多至 115℃。在混合之後，傾卸橡膠（從混合器移出），在設定於約 85℃ 至 90℃ 之輥磨機上形成片料，然後使冷卻到周圍溫度。硬化條件為 160℃ 經 20 分鐘。

本發明之含硫環脂族化合物的性能係以卡車胎面組合

物證明。卡車胎面輪胎組合物之調配物係陳述在表 1 中及測試結果係呈現在表 2 中。測試步驟係描述在下列 ASTM 及 DIN 方法中：

孟納過早硫化	ASTM D1646
孟納黏度	ASTM D1646
流變計 (MDR 2000)	DIN 53 529
儲存模數，損失模數，	
張力及伸長度	DIN 53 504-R1
蕭氏 A 硬度	DIN 53 505
回彈	DIN 53 512, ASTM D1054
DIN 摩耗	DIN 53 516

表 1. 卡車胎面橡膠組合物

成分	比較例 1	實例 2	比較例 2	實例 3
	phr	phr	phr	phr
天然橡膠	100	100	100	100
碳黑	46	46	46	46
加工助劑	2.4	2.4	2.4	2.4
抗老化	1	1	1	1
硬酯酸	2	2	2	2
氧化鋅	3	3	3	3
硫	1.2	1.2	2.6	2.6
TBBS	1.2	0.87	0.55	0.45
來自實例 1 之交聯劑		4.08		1.36

表 1 之胎面調配物的成分之商業來源如下：天然橡膠：（SMR-L）；碳黑（N-220）；ZnO：來自 ZincCorp.之 Kadox 720C；硬酯酸：來自 Witco, Crompton 之

Industrene R; TBBS: 來自 Uniroyal, Crompton 之 Delac
NS; 硫: 來自 Harwick 之橡膠製造者硫 104。

表 2. 卡車胎面橡膠組合物測試結果

橡膠組合物, 性質	單位	比較例 1	實例 2	比較例 2	實例 3
比重	g/cm ³	1.097	1.099	1.095	1.096
MDR2000 於 160°C					
時間(硬化狀態) - 10	Min.	2.99	2.05	3.27	2.8
時間(硬化狀態) - 95	Min.	6.16	6.72	8.03	8.38
ML	dNm	2.66	2.74	2.46	2.57
MHF	dNm	16.02	14.74	15.26	14.96
MHF-ML	dNm	13.36	12.00	12.80	12.39
50% 模數	MPa	1.145	1.135	1.058	1.055
300% 模數	MPa	12.686	11.833	12.788	12.417
張力	MPa	24.515	22.104	23.648	23.580
伸長度	%	522	508	498	511
蕭氏 ART	蕭氏 A	60.2	60.1	59.55	59.05
回彈性 RT	%	44.6	42.6	45.7	44.1
回彈 70°C	%	60.2	55.1	57.3	58.0
HSTE	MJ/m ³	7.58	10.33	7.14	8.5
LTA RT Monsanto(壽命分析)					
施用應力	百分比	30	30	30	30
循環(中數)	KC	68	78.9	95.5	106
變動係數	%	14.3	9.9	4.6	8.7
Graves 100°C 抗撕裂性	N/mm	65.93	81.38	62.23	85.18

硬化卡車胎面橡膠組合物在 Graves 抗撕裂性方面具有顯著改良。例如, 當與沒有來自實例 1 的交聯劑(比較例 2)之對照調配物比較時, 實例 3 在 Graves 抗撕裂性方面具有 37 百分比改良。

雖然上述實例中稱為橡膠組合物已描述為卡車胎面組合物，這些橡膠組合物被預期適合於其他工業橡膠基質貨物，說明地，包括輸送帶。

實例 4

一如下表 3 中所描述之模型鞋底調配物及混合物步驟用來評估本發明之胺硫甲醯基二硫烷基 (disulfanyl)-官能環脂族化合物的代表例。在具有 103-立方吋 (1,690-立方公分) 室體積之“B” BANBURY® (Farrell Corp.) 混合器中如下進行混合。以二個步驟進行橡膠之混合。第一個步驟係用以製備沒有硬化劑之橡膠混合物。打開混合器且混合器於速度數 2 及充滿冷卻水。將橡膠聚合物加至混合器中且衝實混合 30 秒。將一半矽石加至混合器中且衝實混合 30 秒。將一半矽石及油加至混合器中且衝實混合 30 秒。將橡膠混合物的所有剩餘的成分都加至混合器中且衝實混合 30 秒。將混合器拂去粉塵且衝實混合 15 秒，及然後將速度增加到數目 3 及且衝實混合額外 15 秒。傾卸橡膠（從混合器移出），在設定於約 49℃ 至 55℃ 之輥磨機上形成片料，及然後使冷卻到周圍溫度。

在第二個步驟中，製備最終混合物。將第一個步驟之化合物再進料至於約 49℃ 至 55℃ 之輥磨機中及加入硬化包裝。混進硬化包裝且然後在每邊上切六次。輥磨機組上形成片料及然後使冷卻到周圍溫度。

表 3. 模型鞋底調配物

實例 4	
成分	Phr
天然橡膠	20
腈橡膠	20
順-丁基橡膠	60
矽石	42
二乙二醇	2
BHT	1
氧化鋅	4.0
硬酯酸	1
活化劑	1.5
分散劑	2.0
均質劑	2
蠟	1.0
矽烷	1.5
硫	2
MBTS	1.0
MBT	0.2
TMTM	0.15
來自實例 1 之交聯劑	2.5

表 3 之鞋底調配物的成分之商業來源如下：順-丁二烯橡膠：來自固特異公司（Goodyear Corporation）之 Budene 1207；天然橡膠：（SMR-L）；腈橡膠：來自 Bayer 之 Perbunan NT 2445；矽石：來自 PPG 之 HiSil 233；來自道瓊斯公司（Dow Corporation）之二乙二醇；BHT：來自亞太（Asia Pacific）之丁基化羥甲苯；ZnO：來自 ZincCorp.之 Kadox 720C；硬酯酸：來自 Witco. Crompton 之 Industrene R；蠟：來自威特科公司（Witco

Corporation) 之 Sunolite 240 ; 活化劑 : 來自萊茵化學公司 (Rhein-Chemie) 之 Rhenofit 2555 ; 分散劑 : 來自萊茵化學公司之 Aflux 12 ; 均質劑 : 來自萊茵化學公司之 Phenosin N260 ; 硫 : 來自萊茵化學公司之 Rhenogran S-80 ; MBTS : 來自富蘭克斯 (Flexsys) 之 Thiofide ; MBT : 來自富萊克斯之 Thiotax MBT ; TMTM : 來自萊茵化學公司之 Rhenogran TMTM ; 矽烷 : 來自邁圖高新材料 (Momentive Performance Material) 之 Silquest A-1289 矽烷。

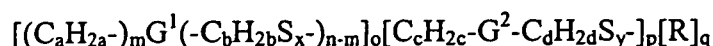
從審議此處所揭示之本發明說明書或實務而言，本發明的其他體系對熟習該技藝者將為顯而知的。意欲說明書及實例僅被認為是典範，且真實本發明的範圍及精神由下列申請專利範圍定義。

七、申請專利範圍：

103年09月16日修正
對線頁(本)

1. 一種下列通式的經交聯含多硫化物之環脂族化合物：

(1)



其中 G^1 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 n 價的飽和單環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； G^2 為包含從 5 至 12 個碳原子且任意地包含至少一個鹵素之 2 價的飽和二價環脂族基或 n 價之飽和單環聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_r$ 基； R 各自獨立選自由氫原子、最多至 20 個碳原子之單價烴和鹵素原子組成之群組；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 x 及 y 每次出現獨立為整數，其中 a 為 2 至 6； b 為 2 至 6； c 為 1 至 6； d 為 1 至 6； m 為 1 或 2； n 為 3 至 5； o 為正整數， p 為 0 或正整數； q 為正整數； r 為從 0 至 3 之整數； x 為 1 至 10 及 y 為 1 至 10，其先決條件為，

(i) 至少一個 x 為 2 至 10；

(ii) p 對 o 之比為小於 1 比 5；及

(iii) q 等於 $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x-)_{n-m}$ 及 $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y-$ 基之未填充價的總和。

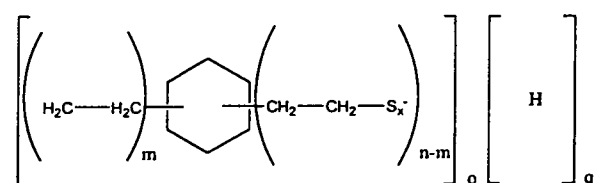
2. 如申請專利範圍第 1 項之經交聯含多硫化物之環脂族化合物，其中 G^1 及 G^2 各自獨立為環戊烷、環己烷或環庚烷基，任意地包含至少一個氯。

3. 一種申請專利範圍第 1 項之含多硫化物之環脂族化合物的立體異構物之混合物，其中至少 50 重量百分比

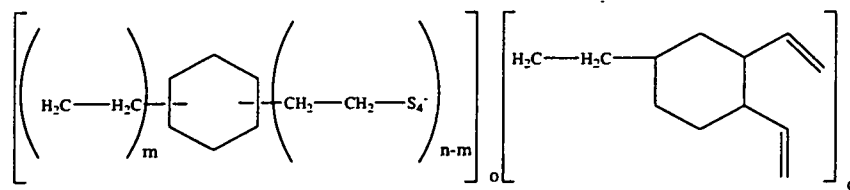
的混合物為異構物，其中該多硫化物基相對於基 G^1 及 G^2 在平伏（equatorial）位置。

4. 如申請專利範圍第 1 項之經交聯含多硫化物之環脂族化合物，其中 R 各自獨立地選自由氫、及氫、二乙烯基環己基乙基所組成之群組。

5. 如申請專利範圍第 1 項之經交聯含多硫化物之環脂族化合物，其為至少一個由下列所組成群組之成員：



其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數，x 各自獨立地為從 2 至 6 之整數及在環上之取代為 1、2 及 4；



其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代為 1、2、4；及，



其中 D 表示 RSiO -單元，m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代在矽原子上發生。

6. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之經交聯含多硫化物之環脂族化合物及其混合物之方法，其包含：

a) 使多烯基取代之環烷與硫代酸（thioacid）在自由

基源存在下反應以提供多-硫代羧酸酯 (thiocarboxylate) -取代之烷基環烷；

b) 使多-硫代羧酸酯 (thiocarboxylate) -取代之烷基環烷與去封端劑 (deblocking agent) 反應以形成游離多-硫醇-官能烷基環烷；

c) 使該游離多-硫醇-官能烷基環烷與選自以下列通式表示之鹵化含硫化合物的氧化劑反應：



其中 X^1 為氯、溴或碘原子， X^2 為 X^1 、氫或最多至 12 個碳原子之烴，及 z 獨立地為整數，其中 z 為 1 至 10；過氧化物；氫過氧化物；及氧，

以提供經交聯含多硫化物之環脂族化合物。

7. 一種經填充硫可硬化彈性體組合物，其包含

(i) 至少一種硫可硬化彈性體；

(ii) 至少一種顆粒填充劑，選自矽石、二氧化鈦、氧化鋁、鋁矽酸鹽、黏土、滑石、矽藻土及碳所組成群組；及，

(iii) 交聯有效量的作為硫可硬化彈性體 (i) 之交聯劑的至少一種如申請專利範圍第 1 項之經交聯含多硫化物之環脂族化合物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中硫可硬化彈性體 (i) 為至少一種選自由順-1,4-聚異戊二烯橡膠、乳化聚合製備之苯乙烯/丁二烯共聚物橡膠、有機溶液聚合製備之苯乙烯/丁二烯橡膠、3,4-聚

異戊二烯橡膠、異戊二烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/異戊二烯/丁二烯三聚物橡膠、順-1,4-聚丁二烯橡膠、中乙烯基聚丁二烯橡膠、高乙烯基聚丁二烯橡膠、苯乙烯/異戊二烯共聚物、乳化聚合製備之苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三聚物橡膠、丁二烯/丙烯腈共聚物橡膠、乳化聚合得到之具有從 20 至 28 百分比的鍵結苯乙烯之苯乙烯含量的苯乙烯/丁二烯 (ESBR) 及具有從 30 至 45 百分比之鍵結苯乙烯含量的 ESBR 所組成群組之成員。

9. 如申請專利範圍第 7 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中顆粒填充劑 (ii) 為至少一種選自對矽烷具反應性之填充劑所組成群組之成員，該填充劑係與至少一個具有對硫可硬化彈性體 (i) 具反應性之官能性的矽烷組合。

10. 如申請專利範圍第 9 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中該顆粒填充劑 (ii) 為碳黑及矽石之混合物。

11. 如申請專利範圍第 9 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中該矽烷為一種矽烷化核心多硫化物。

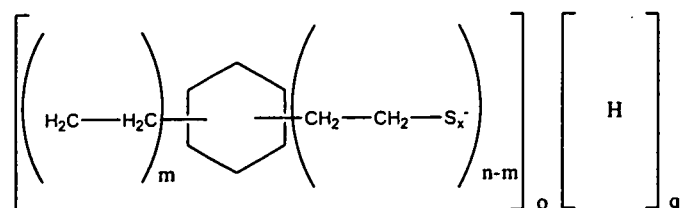
12. 如申請專利範圍第 10 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中該矽烷為一種矽烷化核心多硫化物。

13. 如申請專利範圍第 7 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中在經交聯含多硫化物之環脂族化合物 (iii) 中， G^1 及 G^2 各自獨立為環戊烷、環己烷或環庚烷基，任意地包含至少一個氮。

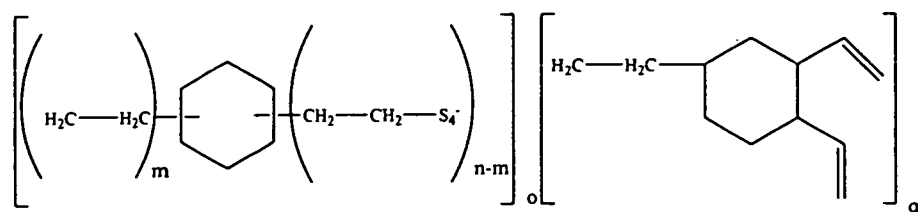
14. 如申請專利範圍第 7 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中經交聯含多硫化物之環脂族化合物 (iii) 為立體異構物之混合物，其中至少 50 重量百分比的混合物為異構物，其中該多硫化物基相對於基 G^1 及 / 或 G^2 係在平伏位置。

15. 如申請專利範圍第 7 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中在經交聯含多硫化物之環脂族化合物 (iii) 中，R 各自獨立地選自由氫、及氯、二乙烯基環己基乙基所組成之群組。

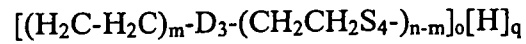
16. 如申請專利範圍第 7 項之經填充硫可硬化彈性體組合物，其中含硫之環脂族化合物 (iii) 為至少一個由下列組成之成員：



其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數，x 各自獨立地為從 2 至 6 之整數及在環上之取代為 1、2 及 4；



其中 m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代為 1、2、4；及，



其中 D 表示 RSiO-單元，m 各自獨立為 1 或 2，n 為 3，o 和 q 各自獨立為正整數及在環上之取代在矽原子上發生。

17. 一種經硬化組合物，其係由硬化申請專利範圍第 7 項之組合物而得。

18. 如申請專利範圍第 17 項之經硬化組合物，其係被提供成擋風雨條、軟管、帶、封條、墊圈或鞋底。