

五、發明說明 ()

本發明係關於一系列之新穎化合物，亦即含聚順式甲基丁烯二醯亞胺之（聚）硫化物和含聚亞甲基丁二醯亞胺之（聚）硫化物。本發明亦關於具有改良物理性質之橡膠組成物，該橡膠組成物係於一個或多個本發明之化合物的存在下，以硫磺化。本發明亦關於在本發明之特別化合物存在下所進行之硫化程序，並關於這些化合物在硫化橡膠時之使用。最後，本發明亦關於橡膠製品，其包含在本發明之化合物存在下，以硫磺化的橡膠。

一般而言，聚順式甲基丁烯二醯亞胺和聚亞甲基丁二醯亞胺為習知物質，可由下列文獻所揭示之方法來製備，這些文獻包括“雙順式甲基丁烯二醯亞胺與聚雙順式甲基丁烯二醯亞胺之合成”，Galanti, A.V.和Scola, D.A. Journ. of Polym. Sci.: 高分子化學版, vol.19, pp 451-475, (1981); “雙亞甲基丁二醯酸和雙亞胺同分異構單體之合成”，Galanti, A.V.等人於Journ. Polym. Sci.: 高分子化學版, Vol. 20, pp. 233-239 (1982); 和, Hartford, S.L., Subramanian, S.以及Parker, J.A., Journ. Polym. Sci.: 高分子化學版, Vol. 16, p.137 (1982), 這些文獻在此處係作參考用。

除此之外，美國專利第3, 974, 163號揭示了一些含硫之亞胺。然而在這些亞胺中，硫係直接鍵結於亞胺基之氮原子，因此，這些物質與本發明之亞胺有很明顯的不同。該專利亦揭示了這些含硫之亞胺作為二烯橡膠過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

早硫化之抑制劑的使用。然而，本發明之化合物的特別優點並未揭示或建議於該專利案中。

在輪胎和皮帶工業中，較佳之耐機械和耐熱性質是需要的。長久來已發現橡膠之機械性質的改良可藉由使用大量之硫作為交聯劑而增強硫化橡膠的交聯密度。然而，使用大量硫所產生之缺點為返原之發生並導致最終產物在耐熱和抗彎曲裂解上有明顯的降低。返原成為持續性問題之事實可從“橡膠微結構和返原”，Nordsiek, Dr. K.H., Rubber World, 197(3), pp. 30-38, 1987, 和, “Physikalische und Chemische Aspekta der Reversion,” Kautschuk + Gummi-Kunststoffe, 34, No. 9, 1981中看出。

為避免上述缺點，有人建議在硫化作用系統中加入輔助劑。一種習知類型之輔助劑為馬來噁亞胺。此類硫化系統揭示於於“Vulcanization With Maleimides,” 應用高分子期刊, Vol. 8, pp. 2281-2293(1964)。

美國專利第 3, 297, 713 號案建議使用二硫雙(N-苯基馬來噁亞胺)為橡膠之硫化劑。然而，這個系統並未採用硫作為硫化劑，因此，產生了很多因於橡膠製品中缺乏硫之交聯而導致之缺點。

日本專利公告 J 6 1014-238 揭示了使用馬來噁亞胺作為輔助劑之硫化系統，且其中亦包含了二硫化二苯並噻唑或四甲秋蘭姆化二硫。然而，此溶液之用途有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

限，因只有具相當短之過早硫化時間的硫化加速劑才可與雙—馬來醯亞胺一起使用。

歐洲專利申請案 0 1 9 1 9 3 1 建議雙—馬來醯亞胺化合物和次磺醯胺與二硫磷酸之合併使用導致了以硫硫化橡膠之機械和抗—返原性質之進一步改進。該專利說明書說明這些橡膠顯示了抗返原，耐熱熱化和抗彎曲裂解的改進。然而，此系統限於在次磺醯胺加速劑和二硫磷酸加速劑之存在下所進行之硫化作用，因此，在實際應用上亦受了限制。

在“以天然橡膠為基質，在含硫化和雙馬來醯亞胺之硫化系統存在下，經延長硫化所得硫化產物在結構和性質上之改變” Chavchich, T.A., 等人, Kauchuki Rezina, Vol 4, pp. 20-3, 1981中揭示了天然橡膠胎面物料 (tread stocks) 在對—次苯基雙馬來醯亞胺存在下，於 143 °C 以硫硫化 600 分鐘，可得到較佳之機械性質和較佳之抗返原性質。

其它關於使用雙馬來醯亞胺為輔助劑之橡膠硫化的文獻包括“以馬來醯亞胺之衍生物在高溫和輻射作用下硫化順式—1, 4—異戊二烯橡膠,” Kauchuk i Rezina, Vol 3, pp. 10-12, 1974 ; “以馬來醯亞胺之硫代衍生物對未飽和橡膠之進行高溫硫化,” Kauchuk i Rezina, Vol 3, pp. 16-19, 1975 ; 以及“交聯劑之類型和濃度對雙馬來醯亞胺與硫之合併系統的影響,” Kauchuk i Rezina, No.

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

.....

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

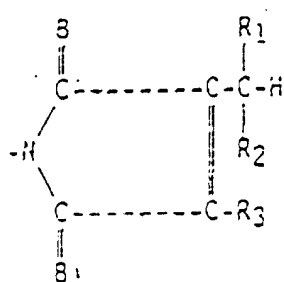
- 6 -

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)甲4規格(210×297公釐)

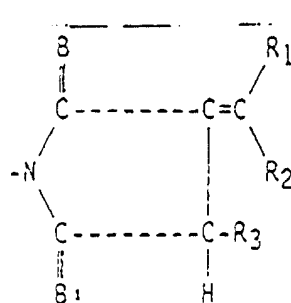
$(Q_1)_n - D_1 - \{ (S)_p - D_2 - [(S)_q - D_3] r - (Q_2)_m \} z (A)$; 其中 D_1 , D_2 和 D_3 可選擇地包含一個或多個選自氮 , 氧 , 硫 , 磷 , 硼 , 鋁和亞

五、發明說明 ()

磷、硫之雜原子或基團，且為單聚或寡聚二價，三價或四價基團，且 D_2 在 r 不為 0 時不存在； n, m, z 為個別為選自 1, 2 或 3 之整數； p 和 q 個別為 1 至 8 之整數； r 為選自 0, 1, 2 和 3 之整數； Q_1 和 Q_2 分別選自式 I、II：



(I)



(II)

其中 R_1, R_2 和 R_3 個別地選自氫， $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_3 - C_{10}$ 環烷基， $C_6 - C_{10}$ 芳基， C_{30} 芳烷基及 $C_7 - C_{30}$ 烷芳基，以及 R_2 和 R_3 在 R_1 為氫時可合併而形成一環； B 和 B_1 分別為選自氧和硫之雜原子。

更特別地，本發明在第二方面係關於包括下列硫化反應產物之硫—硫化橡膠組成物：

- (A) 至少一種天然或合成橡膠，其重量為 100 份；
- (B) 0.1 至 25 份重量之硫和 / 或足夠量之硫給予體，可提供 0.1 至 25 份當量重之硫；以及
- (C) 0.1 至 5.0 份重量之式 A 的輔助劑。

此外，本發明關於在式 A 之抗返原輔助劑之存在下進行的硫化方法，以及式 A 之抗返原輔助劑在橡膠之硫—硫化反應中的使用。再者，本發明亦包括了包含有至少一些

五、發明說明 ()

橡膠在式 A 之上述抗返原輔助劑之存在下經硫磺化之橡膠製品。

本發明之輔助劑提供了優良之抗返原效應，以及對其他性質不產生明顯之逆反應下，改善了許多橡膠性質，這是與採用其他輔助劑之類似硫—硫化系統來作比較。

在不以任何特別理論限制之下，本發明之抗返原輔助劑解決了硫—硫化橡膠返原之長久存在的問題，此乃因本發明之抗返原劑在硫—硫化狀況下是相當不活潑的，因此，在最適熱化時，仍有相當量之輔助劑存留於橡膠組成物中，使得輔助劑在最適熱化後和當返原之問題發生之過度熱化時，可與經硫—硫化之橡膠反應形成額外的交聯。對於最適熱化之定義請參見，W. Hofmann, "橡膠技術學手冊"。

本發明之式 A 化合物為新穎化合物，且可由"雙順式甲基丁烯二醯亞胺和聚雙順式甲基丁烯二醯亞胺之合成" Galanti, A.V. 和 Scola, D.A. 於高分子科學期刊：高分子化學版，Vol 19, pp 451-475, (1981)；和"雙亞甲基丁二醯亞胺，雙亞胺單體異構之合成"，Galanti, A.V. 等人，於高分子科學期刊：高分子化學版，Vol 20, pp. 233-239 (1982) 和 Hartford, S.L., Subramanian, S. 和 Parker, J.A., 於高分子科學期刊：高分子化學版，Vol. 16, p.137, 1982 中所揭示之方法來製備，以上所述之文獻係用作參考。當然，這些合成法須藉由選擇包括(聚)硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

硫化物之反應物來作小幅修正，以獲得本發明之包含（聚）硫化物的亞胺。

本發明最佳之亞胺化合物，以式 A 表示者，包括（並非限制於此），雙順式甲基丁烯二醯亞胺，其 Q_1 和 Q_2 為式 I， $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ， $n = 1$ 且 $B = B_1 = \text{氧}$ ；雙亞甲基丁二醯亞胺，其中 Q_1 和 Q_2 為式 II， $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ， $n = 1$ 且 $B = B_1 = \text{氧}$ ；順式甲基丁烯二醯亞胺和亞甲基丁二醯亞胺之混合，其中 Q_1 為式 I， Q_2 為式 II， $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ， $n = 1$ 且 $B = B_1 = \text{氧}$ ；以及上述化合物之混合物。

更特別地，式 A 中所提到之 D_1 ， D_2 和 D_3 可為單聚二價，三價或四價直鏈或支鏈基選自 $C_1 - C_{18}$ 烷基， $C_2 - C_{18}$ 烯基， $C_2 - C_{18}$ 炔基， $C_3 - C_{18}$ 聚環烷基， $C_3 - C_{30}$ 聚環烷基， $C_6 - C_{18}$ 芳基， $C_6 - C_3$ 聚芳基， $C_7 - C_{30}$ 芳烷基， $C_7 - C_{30}$ 烷芳基，一個或多個這些基之寡聚物，且這些基可選擇性地包括一個或多個氧，氮，硫，磷，硼，所有這些基亦可選擇性地由一個選自氧，氮，硫，二氧化硫，亞磺基，硼，磷，膦胺基，亞胺基，偶氮，二偶氮，次聯胺基，氧化偶氮基，烷氧基，羥基，碘，氟，溴，氯，巰基，羧基，酯， SO_2 ， SO_3 ，胺磺基， SiO_3 ，硝基，亞磺胺基，硫代巰基，氰基，和環氧基之取代基於一個或多個原子之基取代。

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

.....

五、發明說明 ()

雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基) 二硫化物 ,
雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基) 硫化物 ,
雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基) 四硫化物 ,
雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺 - 4 - 甲氧基苯基) 二硫化物 ,
2 , 4 , 6 - 叁 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺乙基硫代)
- 1 , 3 , 5 - 三聚氰酸塩 ,
2 , 5 - 雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺乙基硫代) - 1
, 3 , 4 - 噻二唑 ,
雙 (4 - 順式甲基丁烯二醯亞胺 - 2 , 6 - 二甲基苯基)
二硫化物 ,
雙 (2 ' - 順式甲基丁烯二醯亞胺乙氧基乙基) 二硫化物
, 以及雙 (3 , 5 - 二順式甲基丁烯二醯亞胺苯基) 二硫化物。

此外 , 本發明之雙 - , 叁 - 和四 - 亞甲基丁二醯亞胺亦可與上述化合物相同 , 惟所有之順式甲基丁烯二醯亞胺基團以亞甲基丁二醯亞胺所取代。上述之化合物亦可為混合之亞醯胺 , 只要將部分順式甲基丁烯二醯亞胺基團以亞甲基丁二醯亞胺基團取代。

本發明之化合物可使用於所有天然和合成橡膠之硫化。這些橡膠之例子包括 (並非限制於此) 天然橡膠 , 苯乙烯 - 丁二烯橡膠 , 丁二烯橡膠 , 異戊二烯橡膠 , 丙烯腈 -

五、發明說明 ()

丁二烯橡膠，氯丁二烯橡膠，異戊二烯－異丁烯橡膠，溴化之異戊二烯－異丁烯橡膠，氯化之異戊二烯－異丁烯橡膠，乙烯－丙烯－二烯叁聚物，以及兩種或多種這些橡膠之組合，一種或多種這些橡膠與其他橡膠和／或熱塑性橡膠之組合。

可用於本發明之硫的例子包括不同類型之硫，如粉末硫，硫沈澱和不可溶硫。此外，硫給予體亦可使用以代替硫，或除硫之外再使用，以期於硫化過程中提供所需程度之硫。此類硫給予體之例子包括（並非限制於此）四甲秋蘭姆化二硫，四乙秋蘭姆化二硫，四丁秋蘭姆化二硫，二戊甲烯秋蘭姆化六硫，二戊甲烯秋蘭姆化四硫，二硫二嗎啉以及其混合物。

在本文中，硫之參考物包括硫給予體和硫與硫給予體之混合物。此外，在硫化過程中所使用硫之參考量，當應用於硫給予體時，指足夠提供所指定之相等量硫的硫給予體之量。

硫與橡膠化合之量，以 100 份橡膠為基準，通常為 0.1 至 2.5 份重，且較佳為 0.2 至 0.8 份重。硫給予體與橡膠化合之量為足夠提供相等量，如同使用硫本身之量。

式 A 之抗返原劑與橡膠化合之量，以 100 份橡膠計，為 0.1 至 5 份重，且較佳為 0.2 至 3.0 份重。所使用之成份可先混合，或者同時加入或分離，並且他們可

五、發明說明 ()

與其他橡膠化合成份一同加入。

在大多數情況下，亦可於橡膠化合物中包含硫化加速劑，可使用傳統，習知之硫化加速劑。較佳之硫化加速劑包括巰基苯並噻唑，2，2'-巰基苯並噻唑二硫化物，次磺醯胺加速劑，包括N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺，N-第三-丁基-2-苯並噻唑次磺醯胺，以及2-(嗎啉硫代)苯並噻唑；硫磷酸衍生物加速劑，秋蘭姆，二硫代胺基甲酸酯，二苯基胍，二原甲苯胍，二硫代胺基甲酸次磺醯胺，黃酸塩，三連氮加速劑以及其混合物。

所使用之硫化加速劑之量，以100份重量之橡膠組成物計，為從0.1至8份重。較佳地，硫化加速劑之量，以100份橡膠重量計，為0.3至4.0份重。

其他傳統橡膠添加劑亦可以一般用量來使用。例如增強劑如碳黑，矽石，黏土，白堊或其他礦物填充劑，以及填充劑之混合物可包含於橡膠組成物中。其他添加劑如加工油，膠粘劑，蠟，抗氧化劑，抗臭氧劑，顏料，樹脂，可塑劑，加工輔助劑，油膏，化合劑以及活化劑，如硬脂酸和氧化鋅，可以傳統，習知之量包括在內。對於可與本發明結合之更完整的橡膠添加劑的敘述參見，W. Hofmann，"橡膠技術學手冊，第4章，橡膠化物和添加劑"，pp. 217-353，Hanser Publishers，Munich 1989。

再者，過早硫化延遲劑如鄰苯二甲酐，苯均四酸酐 (pyromellitic anhydride)，苯六甲酸三酐，4-甲基鄰

五、發明說明 ()

苯二甲酐，苯偏三酐 (trimellitic anhydride)，4-氯鄰苯二甲酐，N-環己基-硫代鄰苯二甲醯亞胺 (N-cyclohexyl-thiophthalimide)，水楊酸，苯甲酸，順丁烯二酐和N-亞硝基二苯胺亦可以傳統，習知之量包括於橡膠組成物中。最後，steelcord adhesion在特定之應用中，亦可包括鋼條促進劑如鈷塩和二硫代硫酸塩，以傳統，習知之量存在。

本發明亦關於一種硫化方法，包括於0.1至25份重之硫或每100份重橡膠含一硫給予體之存在下，硫化至少一種天然或合橡膠之步驟，其特徵在於上述方法係於有效量之式A輔助劑的存在下進行。

上述方法係於110-220℃之溫度下，經至多24小時之時間來完成。更特別地，該方法120-190℃之溫度下，於0.1至5.0份重之抗返原輔助劑之存在下，經8小時之時間來完成。更佳地為使用0.2至3.0份重之抗返原輔助劑。所有上述關於橡膠組成物之添加劑亦可於本發明之硫化過程中存在。

在一較佳硫化方法方法之具體實施例中，硫化係於120-190℃之溫度下，在至少一種硫化加速劑，以100份橡膠計，為0.1至8.0份重之存在下，經多至8小時之時間來完成。

本發明亦包括在橡膠之硫-硫化過程中使用式A之抗返原輔助劑。

五、發明說明 ()

最後，本發明亦包括物品之製備，如輪胎，其包含在式 A 之抗返原輔助劑在下硫化之硫—硫化橡膠。

本發明進一步以下列實施例來說明，但並非意圖去局限發明範圍。本發明之範圍可由其後之申請專利範圍來決定。H—NMR 光譜係由使用 TMS 為內部標準之 Bruker WP 200 SY 記錄。

實施例 1

雙 (2—順式甲基丁烯二亞胺乙基) 二硫化物之合成

在 28.15 克胱胺二亞礬 (cystamine) 2HCl 和 22 克醋酐於 150 毫升二甲苯之攪拌漿液中。加入 28.10 克之檸檬酐 (citraconic anhydride)。加熱並迴流混合物，並將所形成之水積於 Dean-Stark 裝置中。於不再形成水時，冷卻漿液，並過濾以去除塩類。於真空下蒸餾澄清溶液以去除二甲苯。所得到之黏稠暗色油 (41.5 克) 在靜置下緩慢地結晶。在從乙醇中再結晶後，可得到熔點為 $74.3 - 75.2^\circ\text{C}$ 之乳色產物。由 H—NMR 數據可辨別出該產物為雙 (2—順式甲基丁烯二亞胺乙基) 二硫化物。

實施例 2

雙 (4—順式甲基丁烯二亞胺苯基) 二硫化物之合成

在 31 克 p, p'—二胺基二苯基二硫化物於 150

五、發明說明 ()

毫升之二甲苯的攪拌漿液中加入 28.1 克之檸檬酐。加熱迴流混合物，並將所形成之水積於 Dean-Stark 裝置中。於停止形成水後，冷卻漿液，並過濾以去除產物，再以二甲苯沖洗兩次。將產物 (48.6 克) 於真空下乾燥。由 H-NMR 可知所得產物為雙 - (4 - 順式甲基丁烯二噻亞胺苯基) 二硫化物。

實施例 3

1, 2 - 雙 (2 - 順式甲基丁烯二噻亞胺 苯基硫代) - 乙烷之合成

在依照美國專利 3, 920, 617 所述之程序所製備之 100 克 1, 2 - 雙 (2 - 胺基苯基硫代) - 乙烷於 350 毫升二甲基之攪拌溶液中加入 81.16 克之檸檬酐。加熱迴流混合物，並將所形成之水積於 Dean-Stark 裝置中。在停止形成水之後，冷卻溶液並於真空下蒸餾以去除二甲苯。所得之黏稠暗油 (163 克) 靜置時將緩慢的固化。由 H-NMR 可知產物為 1, 2 - 雙 (2 - 順式甲基丁烯二噻亞胺苯基硫代) - 乙烷。

實施例 4

2 - 順式甲基丁烯二噻亞胺苯基 - 2 - 順式甲基丁烯二噻亞胺乙基硫化物之合成

在依照德國專利 DE 2734574 所述之程序所

五、發明說明 ()

製備之 50 克 2 - (2 - 胺基苯基硫代) - 乙烷胺於 250 毫升之二甲苯的攪拌溶液中加入 67.2 克之檸檬酐。加熱迴流混合物，並將所形成之水積於 Dean-Stark 裝置中。在停止形成水之後，冷卻溶液並於真空下蒸餾以去除二甲苯。所得之黏稠暗色油 (103.5 克) 在靜置後緩慢地固化。由 H - NMR 可知產物為 2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基 - 2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺乙基硫化物。

實施例 5

1, 4 - 雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基硫代) - 丁烯 - 2 之合成

在依照美國專利 3, 920, 617 中所述之程序所製備之 125 克之 1, 4 - 雙 (2 - 胺基苯基硫代) - 2 - 丁烯於 350 毫升之二甲苯的攪拌溶液中加入 92.74 克之檸檬酐。加熱並迴流混合物，並將所形成之水積在 Dean-Stark 裝置中。在停止形成水之後，冷卻溶液並於真空下蒸餾以去除二甲苯。所得之黏稠暗色油 (193 克) 在靜置後緩慢固化。由 H - NMR 可知所得產物為 1, 4 - 雙 (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基硫代) - 丁烯 - 2。

實施例 6

雙 - (2 - 順式甲基丁烯二醯亞胺苯基) - 二硫化物之合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

成

在 100 克 2-胺基苯基二硫化物於 350 毫升二甲苯中之部分溶解攪拌漿液中加入 90.9 克之檸檬酐。加熱迴流混合物，並將所形成之水積於 Dean-Stark 裝置中。在停止形成水之後，將溶液冷卻至室溫。過濾以去除固體，以 100 毫升二甲苯沖洗二次，並於真空下乾燥，可產生熔點為 185.5 - 187 °C 之乳色產物 59.9 克。合併二甲苯部分，並於真空下去除二甲苯。於 300 毫升乙醇中迴流所得之黑色油。將乙醇溶液冷卻至 5 °C，並過濾以除去固體，於真空下乾燥可獲得熔點 185.5 - 186.8 °C 之額外產物 14.4 克。由 H-NMR 可知此二產物為雙 - (2-順式甲基丁烯二羧亞胺苯基) 二硫化物。

實施例 7-11 和比較實施例 A

天然橡膠化合物：在以五種不同式 A 之輔助劑硫化之天然橡膠化合物之 Monsanto Rheograms 之殘留力矩 (torque retention)。

基本化合物 (化合物 A = 對照)

NR : SMR	CV 5	100 份
碳黑	N 330	50 phr
硬脂酸		2 phr
氧化鋅	RS	5 phr

(請先閱讀背而之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

.....

- 經濟部中央標準局員工消費合作社印製

硫化曲線：Monsanto Rheometer MDR 2000E，弧度 0.5 度，溫度 170 °C 和 180 °C，至 60 分鐘。% 殘留力矩為硫化曲線之最終力矩除以最大力矩（如表 1）。

209331

五、發明說明 ()

表 1

實施例 #	BCT	濃 度	溫 度	時 間	% 殘 留 力 矩	
	—	phr	°C	分		(對照組(A))
7	OPh2	1.0	170	30	86	(74)
8	PT2	1.1	170	60	87	(71)
9	OPT2	1.4	170	60	81	(70)
10	ES2	1.7	180	60	123	(66)
11	Ph2	2.2	180	60	119	(66)

含聚順式甲基丁烯二醯亞胺之(聚)硫化物在相當高之溫度下過度熟化後，與對照組比較顯示具改善之殘留力矩，表示含有聚順式甲基丁烯二醯亞胺之(聚)硫化物具改善之抗返原性質。

實施例 12 - 13 和比較實施例 B

天然橡膠化合物：硫化特徵和性質：壓片藉由於 150 °C 和 180 °C 下壓縮模製而硫化，並分別最適熟化 (t 90) 和過度熟化 30 分鐘和 60 分鐘。

試驗方法：

張力 : ISO 37/2-啞鈴

五、發明說明 ()

斷裂時之伸長量 : ISO 37/2-啞鈴

模數 : ISO 37/2-啞鈴

硬度 : ISO 48(IRHD)或 DIN 53505(Shore A)

彈性 : ISO 4662

壓縮變形 : ISO R 815; 72小時於 23℃

分別測定實施例 10 和 11 所製備化合物之機械性質，並且與對照之實施例 B 比較（表 2 和 3）。

表 2 - 於 150℃ 硫化以適度熟化（30 分鐘後）之化合物的物理和機械性質

測 試	B(No BCI)	12(BCI-ES2)	13(BCI-Ph2)
硬度 (IRHD)	70	70	75
張力 (MPa)	27.8	27.2	27.4
伸長量 (%)	490	500	490
模數 50%(MPa)	1.6	1.6	1.9
模數 100%(MPa)	3.2	3.2	3.7
模數 300%(MPa)	16.1	15.7	16.3
反彈彈性 (%)	36	36	35
壓縮變形	11	11	15

表 3 - 於 180℃ 下硫化 1 小時之化合物的物理和機械性質

五、發明說明 ()

測 試	B(No BCI)	12(BCI-ES2)	13(BCI-Ph2)
硬 度 (IRHD)	60	72	78
張 力 (MPa)	17.0	22.5	17.9
模 數 50%(MPa)	1.1	1.9	2.6
模 數 100%(MPa)	1.8	3.9	5.2
模 數 300%(MPa)	9.2	20.2	-
反 彈 彈 性 (%)	31	35	32
壓 縮 變 形 (%)	20	12	19

含 B C I - E S 2 和 B C I - P h 2 之化合物在相當高溫 (1 8 0 ° C) 溫度熟化後，與對照組比較，顯示具有實質改進之機械性質：較高硬度，張力，模數和彈性，以及較低之壓縮變形。

實施例 1 4 和比較實施例 C

卡車輪胎胎面化合物

卡車輪胎化合物包含以半 - E . V 熟化系統熟化之 N R / B R 摻合物 (如 C.S.L. Baker 等人於 Elastomerics, 1989 七月, pp. 20 所述, 參見以下配方) 者與 B C I - E S 2 一起製備。

配 方

成 份	14	C
NR SMR 20	80.00	80.00

五、發明說明 ()

BR Buna CB 10	20.00	20.00
碳黑 N-375	55.00	55.00
硬脂酸	2.00	2.00
氯化鋅 RS	4.00	4.00
芳族油 Dutrex 729 HP	8.00	8.00
Permanex 6PPD	2.00	2.00
BCI-ES2	1.00	-
Parkscit CBS c	1.20	1.20
硫	1.20	1.20

化合：Banbury 5.0升，70%負載係數，40 r p m，起始溫度50℃，混合時間6分鐘；兩輪壓碎（硫化劑和BCI）：滾壓磨擦1：1.22，起始溫度40—50℃，3分鐘。壓片係藉由在150和170℃壓縮塑模而硫化，以分別使之最適熟化（t 90）和過度熟化60分鐘及30分鐘。

除了上述之外的試驗方法：

Mooney黏度	: ISO R-289-ML100℃
Mooney過度硫化	: ISO R-289-ML121℃
流變性質	: Monsanto MDR 2000E
彈性	: ISO 4662
抗扯性	: ISO 34-1毫米之新月形切口
磨蝕性	: DIN 53.516

五、發明說明 ()

熱空氣熟化 : ISO 188-於 100℃ 1和 3天

壓縮變形 : ISO R815; 於 23℃ 1天

停止疲乏 : ASTM D4482/cam 24/8個樣品

Goodrich撓曲計 : ASTM D623A/T起始 100℃ /30Hz

此外，流變性質係於許多不同時間和溫度，使用 2 . 5 N m 之範圍和 0 . 5 度之弧度測量。BCI - ES 2 在應用上對 Mooney 黏度和過早硫化時間並無任何影響 (表 4) 。表 5 顯示了在不同溫度之熟化特徵。

表 4

性質	對照 (c)	BCI-ES2(14)
Mooney黏度	46.4	44.9
過早硫化時間	36.1	35.1

表 5

Monasnto流度計熟化數據	對照 (c)	BCI-ES2(14)
溫度 : 140℃		
t s 2 (分鐘)	10.1	10.7
δ 力矩 (N m)	1.53	1.45
溫度 : 180℃		
t s 2 (分鐘)	0.83	0.95
δ 力矩 (N m)	1.33	1.23

五、發明說明 ()

表 6 表由 Monsanto 流度計於 140 °C，在多至 8 小時之延長熱化時間所測定之熱化曲線而得之殘留力矩。BCI - ES 2 對橡膠之返原具實質之（過度）補償效應。

表 6

殘留力矩	(%)
對照 (c)	77
BCI - ES 2 (14)	121

表 7 表於 150 和 170 °C 過早熟化後之硫化產物在不同性質之改善：改進之硬度，反彈彈性，張力，模數，磨蝕性，抗扯強度，組合之熱和永久變形。伸長量，壓縮變形和疲乏並無實質之改變。所得之值係最適熱化時之值，括弧內之值為 150 °C 下 60 分鐘熱化和 170 °C 下 30 分鐘化之值。

表 7

測試	150 °C		170 °C	
	c	14	c	14
	(無 BCI)	(BCI-ES2)	(無 BCI)	(BCI-ES2)
硬度 (IRHD)	70	70	69	68
	(67)	(72)	(63)	(70)

五、發明說明 ()

張力 (MPa)	25.5	25.0	25.1	24.5
	(21.9)	(23.1)	(16.8)	(22.3)
伸長量 (%)	540	550	580	600
	(540)	(460)	(530)	(500)
模數 50% (MPa)	1.2	1.2	1.2	1.1
	(1.1)	(1.4)	(1.0)	(1.3)
模數 100% (MPa)	2.4	2.1	2.1	1.9
	(1.9)	(2.6)	(1.5)	(2.2)
模數 300% (MPa)	12.5	11.9	11.2	10.0
	(10.5)	(13.7)	(7.6)	(11.4)
磨蝕性 (mm ³)	93	90	83	96
壓縮變形 (%)	10.2	12.2	11.0	12.3
72小時, 23℃	(14.5)	(13.1)	(17.5)	(12.2)
拉扯變形 (KN/m)	115	103	105	109
	(83)	(100)	(43)	(72)

五、發明說明 ()

永久變形 (%)	13.1	10.1	14.0	13.4
	(13.9)	(5.4)	(17.9)	(6.6)

組成熱 (°C)	+40	+27	+39	+29
	(+47)	(+25)	(+58)	(+27)

包含 B C I - E S 2 之化合物與對照化合物在熟化後性質改善之比較亦記錄於表 8 及 9。

表 8 - 150°C, 最適熟化之橡膠經 24 及 72 小時熟化, 且括弧內為熟化 150°C, 60 分鐘已熟化橡膠 24 及 72 小時之值。所有之熟化均於 100°C 下進行。

表 8

測 試	24 小時		72 小時	
	c	1 4	c	1 4
	(無 BCI)	(BCI-ES2)	(無 BCI)	(BCI-ES2)
硬 度 (IRHD)	74	74	73	74
	(70)	(72)	(68)	(74)
張 力 (MPa)	26.0	25.8	21.4	22.8
	(20.1)	(24.6)	(16.7)	(19.8)

209331

五、發明說明 ()

模數 50%(MPa)	1.8 (1.4)	1.7 (1.8)	1.9 (1.5)	2.0 (2.1)
模數 100%(MPa)	3.5 (2.5)	3.5 (3.6)	3.7 (2.8)	3.9 (4.2)
模數 300%(MPa)	16.4 (12.0)	16.0 (16.9)	16.0 (12.5)	16.8 (17.6)

表 9 - 1 7 0 ℃，經最適熟化之橡膠熟化 2 4 和 7 2 小時，且括弧內為 1 7 0 ℃，3 0 分鐘熟化之橡膠熟化 2 4 及 7 2 小時之值。所有熟化均於 1 0 0 ℃下進行。

表 9

測 試	2 4 小 時		7 2 小 時	
	c	i 4	c	i 4
	(無 BCI)	(BCI-ES2)	(無 BCI)	(BCI-ES2)
硬 度 (IRHD)	73 (65)	73 (72)	74 (67)	75 (73)
張 力 (MPa)	25.3 (15.6)	25.5 (21.1)	20.2 (12.9)	20.1 (17.1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

模數 50% (MPa)	1.7	1.7	1.8	1.9
	(1.2)	(1.6)	(1.4)	(1.9)
模數 100% (MPa)	3.4	3.3	3.5	3.7
	(1.9)	(2.9)	(2.3)	(3.5)
模數 300% (MPa)	15.8	15.5	15.5	16.2
	(9.0)	(14.2)	(9.8)	(15.3)

實施例 15 和比較實施例 D

增強銅條之 NR 化合物

一種銅條之除渣粗銅料 (見表 10) 以 BCI-ES 2 依照實施例之程序化合。在 150 及 170℃ 下壓縮模化至最適熟化並於 170℃ 過度熟化 30 分鐘以硫化該化合物。

表 10

成 份	14	D
NR SMR CV	100.00	100.00
碳黑 N-326	55.00	55.00
硬脂酸	0.50	0.50
氧化鋅	8.00	8.00
芳族油 Dutrex 729 HP	3.00	3.00

五、發明說明 ()

Permanex 6PPD	2.00	2.00
BCI-ES2	1.00	-
Parkscit CBS	0.70	0.70
Crystex OT 20	5.00	5.00

除上述之方法外，並採用以下之試驗方法。

鋼條之磨蝕：ASTM D-2295

蒸汽熱化：8小時於119℃及1bar壓力下

表11顯示BCI-ES2對過早硫化並無影響且可增加 δ 力矩。

表 1 1

溫度：150℃	D	15
Monasnto流度計熱化數據	對照	BCI-ES2
過早硫化MS 121℃	21.0	21.2
t s 2 (分)	2.9	3.0
δ 力矩 (Nm)	1.9	2.3
溫度：170℃	D	15
Monasnto流度計熱化數據	對照	BCI-ES2
t s 2 (分)	0.7	0.8
δ 力矩 (Nm)	1.8	2.1

209231

五、發明說明 ()

表 1 2 顯示 B C I - E S 2 保留甚或改善了許多機械性質如硬度，張力，模數及拉扯強度，特別地是，該 1 7 0 °C 過度熱化後，B C I - E S 2 亦改善了鋼條之磨蝕性質。

表 1 2

最適熱化之溫度	1 5 0 °C		1 7 0 °C	
測試	D	1 5	D	1 5
	(無 BCI)	(BCI-ES2)	(無 BCI)	(BCI-ES2)
硬度 (IRHD)	66	71	64	68
張力 (MPa)	25.3	25.4	25.5	25.9
模數 50% (MPa)	1.5	2.3	1.5	1.7
模數 100% (MPa)	2.7	3.8	2.7	3.2
模數 300% (MPa)	12.4	15.5	11.6	13.6
拉扯強度 (KN/m)	114	98	107	102
鋼條之磨蝕 (N)	290	350	130	190

熱化 30 分鐘	1 7 0 °C	
測試	D (無 BCI)	15 (BCI-ES2)
硬度 (IRHD)	55	65
張力 (MPa)	19.0	22.2
模數 50% (MPa)	1.2	1.8
模數 100% (MPa)	1.8	3.1
模數 300% (MPa)	7.9	13.6

五、發明說明 ()

拉扯強度 (KN/m)	35	50
鋼條之磨蝕 (N)	410	440

實施例 16，比較實施例 E（雙馬來醯亞胺化合物）及比較實施例 F（無輔助劑之對照）。含 BCI-Ph2（與雙（4-馬來醯亞胺苯基）二硫化物（BCI-Ph2）和對照組（實施例 F）比較）之 NR 化合物。

混合以 NR 為主之化合物（NR SMR CV5 100份，碳黑 N-330 50Phr，硬脂酸 2Phr ZnO 5Phr，Perkacit MBTS[®] 1.0 Phr，硫 2.25Phr）與 3.3 Phr BCI-Ph2 和 3.0Phr BMI-Ph2（每 100 克物質 7.5 毫莫耳）。含 BCI-Ph2 之化合物不顯示返原現象且在 50 分鐘，於 180℃ 熟化後較對照化合物和含 BMI-Ph2 之化合物具較高之殘留力矩，上述後者兩化合物均顯示具有明顯均的返原現象（表 13）：

表 13

殘留力矩 (%)	
對照化合物	67
BCI-Ph2	121
BMI-Ph2	79

含 BCI-Ph2 之化合物在 180℃ 硫化至最適熟化及過度熟化（60 分鐘）後對對照化合物顯示了改

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

五、發明說明 ()

善之機械性質，特別是在過度熟化後（表 1 4）：

表 1 4

化 合 物	對 照 組		BCI-Ph2	
	t 90	60 分 鐘	t 90	60 分 鐘
熟 化 時 間				
硬 度 (ShA)	15	23	17	23
張 力 (MPa)	18.6	13.4	21.6	17.0
模 數 (MPa)				
100%	1.5	1.5	2.0	4.1
300%	7.2	6.2	9.4	16.0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

含有聚順式甲基丁烯二醯亞胺和聚亞甲基丁二醯亞胺之(聚)硫化物

所揭示者為包含聚順式甲基丁烯二醯亞胺和聚亞甲基丁二醯亞胺之新穎(聚)硫化物。此外，亦揭示了一種採用這些新穎聚順式甲基丁烯二醯亞胺和聚亞甲基丁二醯亞胺以硫化橡膠之方法。此外，亦揭示了已硫化之橡膠產品與使該產品具體化之粒子。最後所揭示的為在橡膠之硫化作用中，使用含聚順式甲基丁烯二醯亞胺和聚亞甲基丁二醯亞胺之新穎(聚)硫化物作為抗-返原(anti-reversion)之輔助劑(coagents)。

英文發明摘要(發明之名稱：(POLY) SULFIDE CONTAINING POLYCITRACON-IMIDES AND POLYITACONIMIDES)

Novel (poly)sulfide-containing polycitraconimides and polyitaconimides are disclosed. Further, a process for the sulfur-vulcanization of rubber using these novel polycitraconimides and polyitaconimides is also disclosed. Also, a sulfur-vulcanized rubber product and articles of manufacture embodying this product are disclosed. Finally, the use of the novel (poly)sulfide-containing polycitraconimides and polyitaconimides as anti-reversion coagents in the sulfur-vulcanization of rubber is also disclosed.

附註：本案已向 荷蘭 國(地區) 申請專利，申請日期：1990.10.29案號：90202864.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

年 月 日 修正
81.12.10 補充 209231

公 告 本

申請日期	80.10.23
案 號	80108357
類 別	C08G 25/14, C08K 5/36, C08L 21/40

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

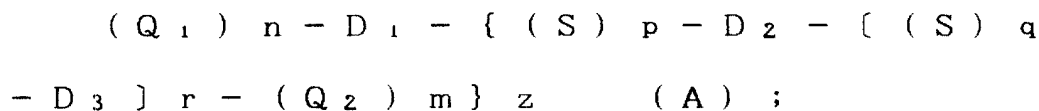
線

發 明 專 利 說 明 書 新 型

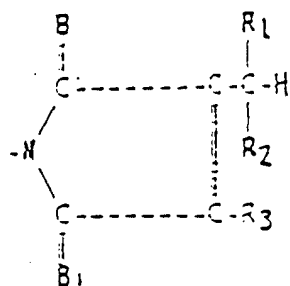
一、發明 創作名稱	中 文	含有聚順式甲基丁烯二醯亞胺和聚亞甲基丁二醯亞胺之(聚)硫化物
	英 文	(POLY) SULFIDE CONTAINING POLYCITRACONIMIDES AND POLYITACONIMIDES
二、發明 創作人	姓 名	1. 安得利亞.和曼.候高 2. 奧克.格拉達思.塔瑪 3. 魯道夫.法蘭克.布洛克
	籍 貫 (國籍)	荷 蘭
	住、居所	1. 荷蘭 7514 BJ 安謝德.多寧格街 58 號 2. 荷蘭 7437 AT 巴特曼.波拉克街 34 號 3. 荷蘭 7419 BR 得凡特.汪得街 80 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	阿克左公司
	籍 貫 (國籍)	荷 蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭 6824 BM 安罕.薇坡路 76 號
	代 表 人 姓 名	1. 彼得.克奈利斯.史查克威克 2. 吉特爾.飛特

六、申請專利範圍

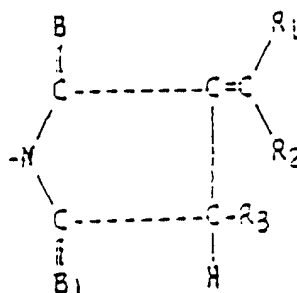
1. 一種通式 A 之化合物：



其中 D_1 , D_2 及 D_3 係選自二價 $C_1 - C_5$ 烷基及二價苯基；且 D_2 當 r 不為 0 時不存在； r 為選自 0 , 1 , 2 和 3 之整數； Q_1 和 Q_2 分別選自式 I 和式 II：



(I)



(II)

其中 R_1 , R_2 和 R_3 分別地選自氫及 $C_1 - C_{18}$ 烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_1 , R_2 和 R_3 為氫且 B 和 B_1 為氧。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 D_1 , D_2 和 D_3 分別為選自二價乙基和二價苯基之自由基；且當 r 不為 0 時， D_2 則不存在。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 r 不為 0 , 且 D_2 不存在。

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中 r 為 0。
6. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中 p 和 q 為 1。
7. 一種硫—硫化之橡膠組成物，其包括下述之硫化反應物：
- (A) 至少一種天然或合成橡膠 100 份重；
- (B) 0.1 至 25 份重之硫和／或足夠量以提供相當於 0.1 至 25 份重硫之硫給予體；以及
- (C) 0.1 至 5.0 份重如申請專利範圍第1項所述之化合物。
8. 如申請專利範圍第7項之硫—硫化橡膠之組成物，其中該橡膠組成物進一步包括 0.1 至 8.0 份重之硫化加速劑。
9. 如申請專利範圍第7或8項任何一項之硫—硫化橡膠之組成物，其於最適熟化後包括 0.1 至 5.0 份重之未反應式 A 之化合物。
10. 一種可硫化組成物之硫化方法，其係於 110 至 220℃ 之溫度下進行 24 小時，該組成物在 0.1 至 25 份重之硫或其量足夠提供相當於 0.1 至 25 份重硫之硫給予體的存在下，至少包含一種天然或合成橡膠，其特徵在於該方法係於有效量之如申請專利範圍第1項之化合物的存在下進行。
11. 如申請專利範圍第10項之硫化方法，其中上

209231

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

述橡膠進一步於 0 . 1 至 8 . 0 份重之硫化加速劑之存在下硫化。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其可用於硫—硫化橡膠方法中作為抗—返原輔助劑之用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線