

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本
854114

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：096149776

※申請日期：96 年 12 月 24 日

※IPC 分類：

C07 F 7/08 (2006.01)
C08 K 5/548 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 矽烷化環狀核心多硫化物，其製法以及於含填料彈性體組成物上的用途
(英) Silated cyclic core polysulfides, their preparation and use in filled elastomer compositions

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 默曼堤效能材料股份有限公司
(英) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
代表人：(中) 1. 道格拉斯 瓊斯
(英) 1. JOHNS, DOUGLAS
地 址：(中) 美國康乃狄克州威爾頓丹柏立路 1 8 7 號
(英) 187 Danbury Road, Wilton, CT 06897, U.S.A.
國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 李查 克魯斯
(英) CRUSE, RICHARD W.
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 維 約克
(英) YORK, W. MICHAEL
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 艾瑞克 保爾
(英) POHL, ERIC R.
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

4. 姓 名：(中) 安東尼諾 柴文斯

國 籍：(英) CHAVES, ANTONIO
(中) 美國
(英) U.S.A.

5. 姓 名：(中) 普雷沙特 喬許
(英) JOSHI, PRASHANT
國 籍：(中) 印度
(英) INDIA

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2006/12/28 ; 11/647,901 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：矽烷化環狀核心多硫化物，其製法以及於含填料彈性體組成物上的用途

本發明係有關新穎之含硫之矽烷偶合劑，及含有碳-碳雙鍵之有機聚合物。此等新穎之矽烷可承載於有機及無機填料上。本發明亦有關自本發明所述之彈性體組成物製得之製件，尤其是輪胎。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

SILATED CYCLIC CORE POLYSULFIDES, THEIR PREPARATION AND USE IN FILLED ELASTOMER COMPOSITIONS

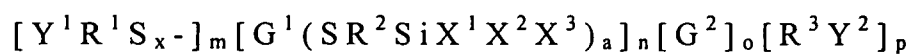
This invention relates to novel sulfur-containing silane coupling agents, and organic polymers containing carbon-carbon double bonds. These novel silanes can be carried on organic and inorganic fillers. The invention also relates to articles of manufacture, particularly tires, made from the elastomer compositions described herein.

七、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

八、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



九、發明說明

本案係有關一項依照合作開發協定 35 U.S.C. §103 (c) 定義所發展的發明。2001 年 5 月 7 日之合作開發協定係 Continental AG 及代表 GE Advanced Materials, Silicones Division 而現為 Momentive Performance Materials Inc 之 General Electric Company 所修正。

相關申請案之前後參照

本案係有關以下與本案同日申請之申請案，各申請案之揭示內容係整體以引用方式併入本文：

美國申請案編號 11/617,683，與本案同日申請，標題為“Tire Compositions And Components Containing Silated Cyclic Core Polysulfides”。

美國申請案編號 11/617,649，與本案同日申請，標題為“Tire Compositions And Components Containing Free-Flowing Filler Compositions”。

美國申請案編號 11/617,678，與本案同日申請，標題為“Tire Compositions And Components Containing Free-Flowing Filler Compositions”。

美國申請案編號 11/617,663，與本案同日申請，標題為“Tire Compositions And Components Containing Silated Core Polysulfides”。

美國申請案編號 11/617,659，與本案同日申請，標題為“Tire Compositions And Components Containing

Blocked 巯基矽烷 Coupling Agent”。

美國申請案編號 11/648,460，與本案同日申請，標題為 “Free-Flowing Filler Composition And Rubber Composition Containing Same”。

美國申請案編號 11/647,903，與本案同日申請，標題為 “Free-Flowing Filler Composition And Rubber Composition Containing Same”。

美國申請案編號 11/647,780，與本案同日申請，標題為 “Blocked 巯基矽烷 Coupling Agents, Process For Making And Uses In Rubber”。

美國申請案編號 11/647,287，與本案同日申請，標題為 “Silated Cyclic Core Polysulfides, Their Preparation And Use In Filled Elastomer Compositions”。

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上有關矽烷化環狀核心多硫化物組成物、其製備方法及包含彼者之橡膠組成物。

【先前技術】

使用於含礦物彈性體之含硫偶合劑係包括其中鍵結兩個烷氧基矽烷基烷基，而該烷氧基矽烷基烷基各連接至硫芳基鏈之一末端之矽烷。該兩烷氧基矽烷基係藉兩個類似（大部分情況下係相同）之烴片段鍵結於硫原子鏈。前述一般矽烷結構（以下稱為「單純雙多硫化物矽烷」）通常

含有具三個亞甲基之鏈來作為兩個中介烴單元。某些情況下，亞甲基鏈較短，每鏈僅含有一或二個亞甲基。此等化合物主要係作為供含礦物彈性體使用之偶合劑。當使用於橡膠應用時，此等偶合劑係藉著將二氧化矽或其他礦物填料化學鍵結於聚合物來行使功能。偶合係藉由矽烷硫與聚合物之間的化學鍵結形成及藉由矽烷基之水解並接著與二氧化矽羟基縮可來達成。矽烷硫與聚合物之反應係發生在 S-S 鍵結斷裂，而形成之片段合成於聚合物之時。每一個矽烷基各對聚合物產生單鍵以鍵結於二氧化矽。此鍵含有相當弱之 C-S 及 / 或 S/S 單鍵，而於聚合物與矽烷之間形成弱鍵。在高應力下，此種單鍵 C-S 及 / 或 S-S 可能斷裂，因而造成含填料彈性體損耗。

多硫化物矽烷偶合劑在製備橡膠中之用途係眾所周知。此等矽烷含有兩個矽原子，每一矽原子各鍵結於經二取代之烴基，三個其他基團中至少一基團可藉水解自矽移除。兩個該種各鍵結烷基之烴基係另外鍵結於具有至少兩個硫原子之鏈的不同端。此等結構因此含有兩個矽原子及單一個具有不同長度之硫原子連續鏈。

具有分子之中心分子核心藉硫-硫鍵結與矽隔離之特色的烴核心多硫化物矽烷係技術界已知。技術界亦已知含有核心及多硫化物基團之多硫化物矽烷，該核心係藉單一硫與矽原子分隔之胺基烷基，且其中多硫化物基團係鍵結於核心之二級碳原子。及其中僅有兩個多硫化物基團連接於核心之核心片段。

當多硫化物基團係直接連接於芳族核心時，與聚合物（橡膠）之反應性降低。芳族核心係抑制反應之空間位阻性。其中多硫化物係直接連接於藉乙烯基環己烯衍化之環狀脂族片段之組成物係含有多於一個矽烷化核心且形成大型環。環己基核心之立體位阻性高於芳族環且反應性較低。雖然此等組成物之每個偶合劑對二氧化矽的連接可經由矽烷基對聚合物橡膠形成多於一個硫鍵，但因反應性低，故功效低。

該低反應性係因多硫化物係連接於環狀核心結構之二級碳。此種多硫化物基團位置對於與加速劑之反應及與聚合物之反應並非最佳位置。

本發明以許多方式克服前述涉及矽烷偶合劑之組成物的缺點。本發明所述之矽烷不限於兩矽烷基，亦不限於單一硫原子鏈。事實上，其中多條多硫化物鏈係定向成非線性構型之分子結構（即分支鏈，意為分支鏈點係發生於將多硫化物鏈相互連接之碳骨架內）係新穎的。

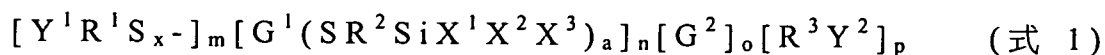
本發明矽烷超越先前技術之優點係對填料之每個矽連接點提供多個對聚合物之硫連接點。本發明所述之矽烷相對於位在硫鏈兩端之基團可為不對稱。非位於分子末端之矽烷基傾向位於較中心，且經由碳-碳、碳-硫及碳-矽鍵結來化學鍵結於環狀核心。硫代酯鍵（硫化物基）之碳-硫鍵結較二硫化物或多硫化物官能基之硫-硫鍵結安定。此等硫醚基團因此較不易與加速劑及固化反應或在處於橡膠混煉物之混合及固化常用之高剪切或溫度時分解。硫醚

鍵亦提供製造本發明矽烷之便利路徑。環狀核心亦含有多個藉二價直鏈伸烷基連接於環之多硫化物基團。多硫化物基團對於伸烷基之一級碳的連接大幅降低核心之立體位阻性，增加該多硫化物與聚合物之反應性。此外，環狀核心之定向使此等含有多硫化物基團之伸烷基彼此遠，以進一步降低多硫化物基團附近之立體位阻。此點是使用本發明矽烷容許二氧化矽變成且保持多點鍵結（經由一系列中介共價化學鍵結）於聚合物的特質。

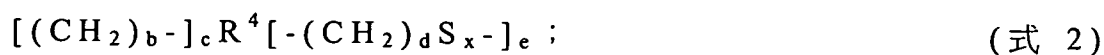
本發明所示之實例證明本發明矽烷將所需之物性平衡（含礦物彈性體組成物之性能）及較佳磨損特性賦予自此等彈性體製得之物件。亦明顯改善輪胎應用中所使用之彈性體的滾動阻力。

【發明內容】

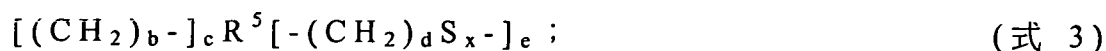
本發明第一具體實施態樣中，提供一種新穎之通式（1）矽烷化環狀核心多硫化物



其中 G^1 每一次出現各獨立地選自具有 1 至約 30 個碳原子且含有式(2)所示之多硫化物基團的多價環狀烴類或雜烴類



G^2 每次出現各獨立地選自具有 1 至約 30 個碳原子且含有式(3)所示之多硫化物基團的多價環狀烴類或雜烴類



R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至約 20 個碳原子之二價烴片段，其包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基，其中一個氫原子係經 Y^1 或 Y^2 基團所取代；

Y^1 及 Y^2 每一次出現各獨立選自但不限於矽烷基 ($-SiX^1X^2X^3$)、烷氧基 ($-OR^6$)、氫、羧酸 ($-C(=O)OH$)、酯 ($-C(=O)OR^6$)，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之任何單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基及諸如此類者；

R^2 每一次出現獨立選自具有 1 至約 20 個碳原子之二價烴片段，包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基；

R^4 每一次出現各獨立地選自具有 1 至約 28 個碳原子之多價環狀烴片段，其係藉由取代等於 $a+c+e$ 之和的氫原子而得到，且係包括其中 $a+c+e-1$ 個氫被置換之環狀及多環狀烷基、烯基、炔基、芳基及芳烷基，或藉將等於 $a+c+e$ 之和的氫原子取代所得之 1 至 27 個碳原子的多價環狀雜烴片段；

R^5 每次出現各獨立地選自具有 1 至約 28 個碳原子之多價環狀烴片段，其係藉由取代等於 $c+e$ 之和的氫原子而得到，且係包括其中 $c+e-1$ 個氫被置換之環狀及多環狀烷基、烯基、炔基、芳基及芳烷基，或藉將等於 $c+e$ 之和的氫原子取代所得之 1 至 27 個碳原子的多價環狀雜烴片段

;

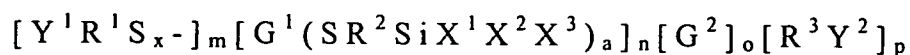
X^1 每次出現各獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ 之可水解基團，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之任何單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基；

X^2 及 X^3 每次出現各獨立地選自氫、前文針對 R^6 所列之成員、前文針對 X^1 所列之成員及因矽烷醇縮合而形成之含 $-OSi$ 基團；

下標 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 m 、 n 、 o 、 p 及 x 每次出現各獨立地表示為： a 係為 1 至約 3； b 係為 1 至約 5； c 係為 1 至約 3； d 係為 1 至約 5； e 係為 1 至約 3； m 係為 1 至約 100， n 係為 1 至約 15； o 係為 0 至約 10； p 係為 1 至約 100，且 x 係為 1 至約 10。

本發明第二具體實施態樣中，揭示一種製備矽烷化環狀核心多硫化物組成物之方法，其包含使含乙烯基之環狀烴或環狀雜烴與硫代酸反應，移除鹼基，巰基與鹼及含鹵基之烴矽烷且最終與鹼、硫及含鹵基之經取代烴反應。

根據本發明第三具體實施態樣，提供一種橡膠組成物，其包含 (a) 具有以下通式之矽烷化環狀核心多硫化物組成物

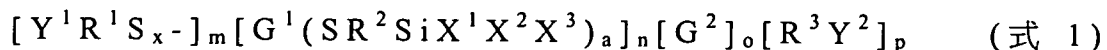


其中 Y^1 、 R^1 、 G^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 G^2 、 R^3 、 Y^2 、 a 、 o

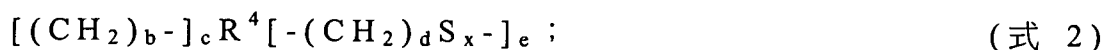
、p、x、m 及 n 具有前述意義；(b) 無機填料；及 (c) 橡膠。

本發明詳述

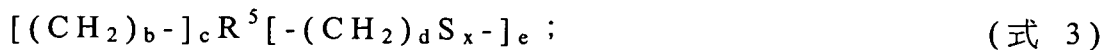
本發明新穎之矽烷化環狀核心多硫化物係以下式 (1) 表示



其中 G^1 每一次出現各獨立地選自具有 1 至約 30 個碳原子且含有式 (2) 所示之多硫化物基團的多價環狀烴類或雜烴類



G^2 每次出現各獨立地選自具有 1 至約 30 個碳原子且含有式 (3) 所示之多硫化物基團的多價環狀烴類或雜烴類



R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至約 20 個碳原子之二價烴片段，其包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基，其中一個氫原子係經 Y^1 或 Y^2 基團所取代； Y^1 及 Y^2 每一次出現各獨立選自但不限於矽烷基 ($-SiX^1X^2X^3$)、烷氧基 ($-OR^6$)、氫、羧酸 ($-C(=O)OH$)、酯 ($-C(=O)OR^6$)，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基及諸如此類者；

R^2 每一次出現獨立選自具有 1 至約 20 個碳原子之二價烴片段，包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或

芳烷基；

R^4 每一次出現各獨立地選自具有 1 至約 28 個碳原子之多價環狀烴片段，其係藉由取代等於 $a+c+e$ 之和的氫原子而得到，且係包括其中 $a+c+e-1$ 個氫被置換之環狀及多環狀烷基、烯基、炔基、芳基及芳烷基或藉將等於 $a+c+e$ 之和的氫原子取代所得之 1 至 27 個碳原子的多價環狀雜烴片段；

R^5 每次出現各獨立地選自具有 1 至約 28 個碳原子之多價環狀烴片段，其係藉由取代等於 $c+e$ 之和的氫原子而得到，且係包括其中 $c+e-1$ 個氫被置換之環狀及多環狀烷基、烯基、炔基、芳基及芳烷基或藉將等於 $c+e$ 之和的氫原子取代所得之 1 至 27 個碳原子的多價環狀雜烴片段；

X^1 每次出現各獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ 之可水解基團，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之任何單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基；

X^2 及 X^3 每次出現各獨立地選自氫、前文針對 R^6 所列之成員、前文針對 X^1 所列之成員及因矽烷醇縮合而形成之含 $-OSi$ 基團；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 m 、 n 、 o 、 p 及 x 每次出現各獨立地表示為： a 係為 1 至約 3； b 係為 1 至約 5； c 係為 1 至約 3； d 係為 1 至約 5； e 係為 1 至約 3； m 係為 1 至約 100， n 係為 1 至約 15； o 係為 0 至約 10； p 係為 1 至約 100，且 x 係為 1 至約 10。

本發明所使用之術語「雜烴 (heterocarbon)」係表示其中碳-碳鍵結骨架因為鍵結於氮及/或氧原子而中斷或其中碳-碳鍵結骨架因為鍵結於含硫、氮及/或氧之基團 (諸如三聚氰基 (C_3N_3)) 而中斷的任何烴結構。雜烴片段亦表示其中一或二或更多個鍵結於碳之氫被硫、氧或氮原子所置換之任一烴, 諸如一級胺 ($-NH_2$) 及合氧基 ($=O$) 及諸如此類者。

因此, R^4 及 R^5 係包括但不限於可經烷基、烯基、炔基、芳基及/或芳烷基取代之環狀及/或多環狀多價脂族烴; 視情況含有以下官能性之環狀及/或多環狀多價雜烴: 醚官能性 (各經由氧原子鍵結於兩個分離碳原子)、多硫化物官能性 (其中多硫化物基團 ($-S_x-$) 係鍵結於位在 G^1 或 G^2 上之兩個分離碳原子上以形成環)、三級胺官能性 (各經由氮原子鍵結於三個分離之碳原子)、氰基 (CN) 及/或三聚氰基 (C_3N_3); 芳族烴; 及以分支鏈或直鏈烷基、烯基、炔基、芳基及/或芳烷基取代前述芳族物所衍生之脂芳烴。

本發明所使用之「烷基」係包括直鏈、分支鏈及環狀烷基; 「烯基」係包括含有一或多個碳-碳雙鍵之任何直鏈、分支鏈及環狀烯基, 其中取代點可位於碳-碳雙鍵處或基團中之其他位置; 且「炔基」係包括含有一或多個碳-碳參鍵且視情況亦含有一或多個碳-碳雙鍵的任何直鏈、分支鏈及環狀炔基, 其中取代點可位於碳-碳參鍵、碳-碳雙鍵或基團中之其他位置。烷基之實例係包括但不限於

甲基、乙基、丙基、異丁基。烯基之實例係包括但不限於乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、次乙基降萘烷、亞乙基降萘基、次乙基降萘烯及亞乙基降萘烯基。炔基之某些實例係包括但不限於乙炔基、炔丙基及甲基乙炔基。

本發明所使用之「芳基」係包括已移除一個氫原子之任何芳族烴；「芳烷基」係包括其中一或多個氫原子被同數之相同及/或不同烷基（如本發明所定義）取代基所取代之任何前述烷基；且「芳烴基」係包括其中一或多個氫原子被同數之相同及/或不同芳基（如本發明所定義）取代基所取代之任何前述芳基。芳基之某些實例係包括但不限於苯基及萘基。芳烷基之實例係包括但不限於苄基及苄乙基，而芳烴基之某些實例係包括但不限於甲苯基及二甲苯基。

本發明所使用之「環狀烷基」、「環狀烯基」及「環狀炔基」亦包括雙環、參環及更高環狀結構，及進一步經烷基、烯基及/或炔基取代之前述環狀結構。代表性實例係包括但不限於降萘基、降萘烯基、乙基降萘基、乙基降萘烯基、乙基環己基、乙基環己烯基、環己基環己基及環十二碳三烯基及諸如此類者。

X^1 之代表性實例係包括但不限於甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、苯氧基、苄氧基、羥基、氨基、及乙醯氧基。 X^2 及 X^3 之代表性實例係包括前文針對 X^1 所列之代表性實例及氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、第二丁基、苯基、乙烯基、環己基及更高碳之直鏈烷基，諸

如丁基、己基、辛基、月桂基及十八碳基及諸如此類者。

R^1 、 R^2 及 R^3 之代表性實例係包括在另一末端進一步經終端取代之終端直鏈烷基，諸如 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 及其 β -取代類似物，諸如 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_u\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，其中 u 係為零至 17；可自甲基烯丙基氯 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 衍生之結構；可自二乙烯基苯衍生之任一結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，其中符號 C_6H_4 係表示經二取代之苯環；可自二烯丙基醚衍生之任一結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ；可自丁二烯衍生之任一結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ；可自戊二烯衍生之任一結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ；可自異戊間二烯衍生之任一結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 降萘基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 環己基之任一異構物；可自降萘烷、環己烷、環戊烷、四氫二環戊二烯或環十二碳烯藉由喪失兩個氫原子而衍生之任何二基團；可自萘烯 $-\text{CH}_2\text{CH}(4\text{-甲基-1-C}_6\text{H}_9\text{-})\text{CH}_3$ 衍生之結構，其中符號 C_6H_9 係表示缺少 2 位置之取代的經三取代環己烷環之異構物；可自三乙烯基環己烷衍生之任何含單乙烯基結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙基 C}_6\text{H}_9)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，其中符

號 C_6H_9 係表示經三取代環己烷環之任何異構物；可自含有經三取代 $C=C$ 之香葉烯衍生之任何單不飽和結構，諸如 $-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2CH_2-$ 、

$-CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH(CH_3)-$ 、

$-CH_2C[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2](CH_2CH_3)-$ 、

$-CH_2CH_2CH[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]CH_2-$ 、

$-CH_2CH_2(C-)(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]$ 及

$-CH_2CH[CH(CH_3)[CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2]]-$ ；及可自缺少經三取代 $C=C$ 之香葉烯衍生之任何單不飽和結構，諸如

$-CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 、

$-CH_2CH(CH=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$ 、

$-CH_2C(=CH-CH_3)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 、

$-CH_2C(=CH-CH_3)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$ 、

$-CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 、

$-CH_2CH_2C(=CH_2)CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]-$ 、

$-CH_2CH=C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2-$ 及

$-CH_2CH=C(CH_3)_2CH_2CH_2CH[CH(CH_3)_2]$ 。

G^1 之代表性實例係包括但不限於可自二乙烯基苯衍生之結構，諸如 $-CH_2CH_2(C_6H_4)CH(CH_2-)-$ 及 $-CH_2CH_2(C_6H_3-)CH_2CH_2-$ ， $-CH_2(CH-)(C_6H_4)CH(CH_2-)-$ ，其中符號 C_6H_4 係表示經二取代之苯環且 C_6H_3- 係表示經三取代之環；可自三乙烯基環己烷衍生之任何結構，諸如 $-CH_2(CH-)(\text{乙烯基 } C_6H_9)CH_2CH_2-$ ； $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$ ，及 $(-CH_2CH_2)_2C_6H_9CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2(CH-)(\text{乙烯基 } C_6H_9)(CH-)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_9[(CH-)$

$\text{CH}_2\text{-}]_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_2$ ，及 $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]_2$ ，及 $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}][\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]$ ，其中符號 C_6H_9 係表示經三取代之環己烷環的任一異構物。

G^2 之代表性實例係包括但不限於可自二乙烯基苯衍生之結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2\text{-})\text{-}$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{-})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_2\text{-})\text{-}$ ，其中符號 C_6H_4 係表示經二取代之苯環；可自三乙烯基環己烷衍生之任何結構，諸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ，及 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 、 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_9$ ，及 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH-})(\text{乙 烯 基 } \text{C}_6\text{H}_9)(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_2$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_2$ ，及 $\text{C}_6\text{H}_9[(\text{CH-})\text{CH}_2\text{-}]_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]_2$ ，及 $-\text{CH}_2(\text{CH-})\text{C}_6\text{H}_9[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}][\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]$ ，其中符號 C_6H_9 係表示經三取代之環己烷環的任一異構物。

本發明矽烷化環狀核心多硫化物矽烷之代表性實例係包括 4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(12-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜癸烷基)環己烷；1-(6-三乙氧

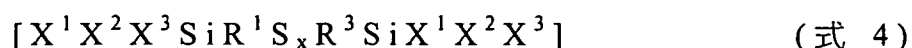
基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(11-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十一碳基)環己烷；4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜乙基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6,7-五硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丁基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(7-三乙氧基矽烷基-3-硫雜庚基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)環己烷；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜壬基)苯；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化四硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化三硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己基]乙基化二硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯基]乙基化四硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)萘基]乙基化四硫；雙-2-[4-(4-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜丁基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯基]乙基化三硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷

基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環庚基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環辛基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環十二碳基]乙基化二硫；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷之任一異構物。

本發明另一具體實施態樣描述式(1)、(2)及(3)，其中 R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至約 5 個碳原子之二價烴片段，其包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基，其中一個氫原子係經 Y^1 或 Y^2 基團所取代； Y^1 及 Y^2 每一次出現各獨立地選自矽烷基 ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$)； R^2 每一次出現各係為由 $-(\text{CH}_2)_f$ -表示之直鏈烴，其中 f 係為約 1 至約 5 之整數； R^4 每一次出現各獨立地選自具有 5 至約 12 個碳原子之多價環狀烴片段，其係藉由取代等於 $a+c+e$ 之和的氫原子而得到，且係包括其

中 $a+c+e-1$ 個氫已被置換的環狀烷基、芳基及芳烯基； R^5 每次出現各獨立地選自具有 5 至約 12 個碳原子之多價環狀烴片段，其係藉由取代等於 $a+c$ 之和的氫原子而得到，且係包括其中 $a+c-1$ 個氫已被置換之環狀烷基、芳基及芳烯基； X^1 每次出現各獨立地選自 $-OH$ 及 $-OR^6$ 之可水解基團組，其中 R^6 係為具有 1 至 5 個碳原子之任何單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基； X^2 及 X^3 每次出現各獨立選自前文針對 R^6 所列之成員、前文針對 X^1 所列之成員及因矽烷醇縮合而形成之含 $-OSi$ 基團；下標 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 m 、 n 、 o 、 p 及 x 每次出現各獨立地表示為： a 係為 1 至約 2； b 係為 1 至約 3； c 係為 1； d 係為 1 至約 3； e 係為 1； f 係為 0 至約 5； m 係為 1， n 係為 1 至約 10； o 係為 0 至約 1； p 係為 1，且 x 係為 1 至約 6。

另一具體實施態樣中，30 至 99 重量百分比之本發明矽烷化環狀核心多硫化物係與 70 至 1 重量百分比之另一種矽烷摻合，包括具有式 (4) 所示結構之矽烷



其中 R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至約 20 個碳原子之二價烴片段，其包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基，其中一個氫原子係獨立經 $-SiX^1X^2X^3$ 基團所取代，其中 X^1 係獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ 之可水解基團組，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之任何單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯

基、芳基或芳烷基，且 X^2 及 X^3 係獨立選自前文針對 R^6 所列之成員、前文針對 X^1 所列之成員及因矽烷醇縮合而形成之含 -OSi 基團。式 4 所述之矽烷的代表性實例係列於美國專利 3,842,111 中且包括雙 - (3-三乙氧基矽烷基丙基) 化二硫；雙 - (3-三乙氧基矽烷基丙基) 化三硫；雙 - (3-三乙氧基矽烷基丙基) 化四硫；雙 - (3-三乙氧基矽烷基丙基) 化五硫；雙 - (3-二乙氧基甲基矽烷基丙基) 化二硫；雙 - (3-乙氧基二甲基矽烷基丙基) 化二硫；雙 - (三乙氧基矽烷基甲基) 化二硫；雙 - (4-三乙氧基矽烷基苄基) 化二硫；雙 - (3-三乙氧基矽烷基苯基) 化二硫及諸如此類者。

因為亞甲基緩和矽烷與填料及聚合物之間過度的位阻相互作用，故需要硫對於 R^4 及 R^5 上亞甲基之鍵結。兩個連續之亞甲基更進一步緩和位阻相互作用且亦於矽烷之化學結構上添加可撓性，因此增進其調節橡膠及填料於界面之表面型態在分子尺度上產生之位置及方向應變的能力。當鍵結於 G^1 及 G^2 之矽及硫原子總數自 3 增至 4 個及更多時，矽烷可撓性變得愈來愈重要。其中多硫化物基團直接鍵結於二級及三級碳原子之結構，環結構，尤其是芳族環結構，係剛性且立體位阻性。加速劑及固化劑不易將自身配向以與多硫化物基團進行反應，而矽烷化環狀核心多硫化物不易將自身配向來配合位於二氧化矽及聚合物上之有效鍵結部位。此種情況易使得硫基未鍵結於聚合物，因而降低經由矽烷上之多個硫基使矽烷多重鍵結於聚合物的原

理之達成效率。

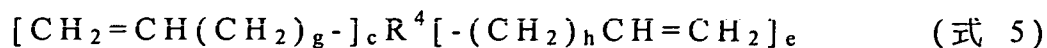
使用硫化物基團將矽烷基連接於核心 $-S-R^2SiX^1X^2X^3$ 提供將矽烷基鍵結於核心的簡便且有成本效益之方式。硫化物基團之反應性低於本發明多硫化物基團，因此在含有矽烷化環狀核心多硫化物之橡膠進行固化的期間不易斷裂。矽烷基對核心之硫化物鍵亦使得合成具有不同 R^2 長度的分子相對於 R^1 及 R^3 較為容易，因此可將矽烷化環狀核心多硫化物之化學結構最佳化，以達到無機填料（諸如二氧化矽）與橡膠之間的鍵結。

其他矽烷於摻合物中之功能是佔據位於二氧化矽表面上之部位，幫助分散二氧化矽及與聚合物之偶合。

矽烷化環狀核心多硫化物之製備方法

本發明另一具體實施態樣中，矽烷化環狀核心多硫化物係藉以下方式製得：（a）使具有結構 $R^6C(=O)SH$ 之硫代酸與含反應性雙鍵之烴反應；（b）使用質子供體將巰基脫封端；（c）使步驟（b）中之中間物硫醇與鹼且隨之與含鹵基之烴矽烷反應；（d）使步驟（c）中之中間物巰基矽烷與鹼及硫反應；（e）使步驟（d）之中間物與含有選自氯、溴或碘之脫離基的經取代或未經取代烴反應。

步驟（a）中含反應性雙鍵之烴的結構可由式（5）所示之化學結構表示



其中每一次出現係描述於前且下標 g 、 h 及 i 係獨立表示為： g 係約 0 至 3； h 係為 0 至約 3；且 i 係為 0 至約 3。

自由基試劑係包括可將硫代羧酸轉化成硫代羧酸基（即 $\text{R}^6\text{C}(=\text{O})\text{S}\cdot$ ）之氧化劑，且包括但不限於氧、過氧化物、氫過氧化物及諸如此類者。

質子供體物質係為可與步驟（c）中之硫代羧酸酯反應生成未封端硫醇之任何含氫雜烴或經取代雜烴。此等氫供體物質之代表性實例係包括但不限於醇，諸如甲醇、乙醇、異丙醇、丙醇及諸如此類者；胺，諸如氨、甲基胺、丙基胺、二乙醇胺及諸如此類者；硫醇，諸如丙基硫醇、丁基硫醇及諸如此類者。

含有脫離基之經取代或未經取代烴的結構係由式（6）及（7）表示



其中 Y^1 、 Y^2 、 R^1 及 R^2 每次出現各如前所定義且 Z 係選自基團 Cl 、 Br 及 I 。

步驟（c）所使用之含鹵基烴矽烷的結構係以式（8）表示



其中 R^2 、 X^1 、 X^2 及 X^3 每次出現各如前所定義且 Z 係選自基團 Cl 、 Br 及 I 。

可在有機溶劑存在或不存在下進行反應，包括、甲醇、乙醇、異丙醇、四氫呋喃、二乙醚、己烷、環己烷、甲苯、二甲苯及類似者。

於橡膠組成物中之使用

本發明之一具體實施態樣中，橡膠組成物係包含：

- (a) 本發明矽烷化環狀核心多硫化物（式 1）；
- (b) 無機填料；及
- (c) 橡膠。

本發明另一具體實施態樣中，固化之橡膠組成物係包含：

- (a) 本發明矽烷化環狀核心多硫化物（式 1）；
- (b) 無機填料；
- (c) 橡膠；
- (d) 固化劑；及
- (e) 視情況使用之其他添加劑。

可與本發明所述偶合劑一起使用之橡膠係包括硫可硬化之橡膠，包括共軛二烯均聚物及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。適用於製備橡膠組成物之有機聚合物係技術界所熟知且係描述於各種教科書，包括 The Vanderbilt Rubber Handbook, Ohm, R.F., R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1990 及 Manual for the Rubber Industry, Kemperman, T and Koch, S. Jr., Bayer AG, Leverkusen, 1993。

適用於本發明之聚合物的一實例係為溶液製備之苯乙烯-丁二烯橡膠（sSBR）。此種溶液製備之 sSBR 一般具有 5 至 50 百分比（較佳 9 至 36 百分比）範圍內之鍵結苯乙烯含量。其他可使用之聚合物係包括乳液製備之苯乙烯-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。

另一具體實施態樣中，橡膠組成物係由至少一種以二烯為主之彈性體或橡膠組成。適當之共軛二烯係包括但不限於異戊間二烯及 1,3-丁二烯，適當之乙烯基芳族化合物係包括但不限於苯乙烯及 α 甲基苯乙烯。聚丁二烯之特徵可為主要存在（一般約 90 重量%）為順式-1,4-丁二烯形式，但其他組成物亦可達到本發明所述之目的。

因此，橡膠係為硫可固化之橡膠。該種以二烯為主之彈性體或橡膠可選自例如順式-1,4-聚異戊間二烯橡膠（天然及/或合成）、乳液聚合製備之苯乙烯/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-聚異戊間二烯橡膠、異戊間二烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/異戊間二烯/丁二烯三聚物橡膠、順式-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/異戊間二烯共聚物、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/丙烯腈共聚物橡膠中之至少一種。就某些應用而言，可使用相對習用苯乙烯含量係為約 20 至 28 百分比鍵結

苯乙烯的乳液聚合衍生之苯乙烯/丁二烯（eSBR），或具有約 30 至 45 百分比之中至相對高鍵結苯乙烯含量的 eSBR。

三聚物中含有 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可作為使用於本發明之以二烯為主之橡膠。

亦可於本發明可交聯劑彈性體組成物中添加微粒填料，包括含矽填料、碳黑等等。可使用於本發明之填料材料係包括但不限於金屬氧化物諸如二氧化矽（熱解及/或沉澱）、二氧化鈦、鋁矽酸鹽及氧化鋁、黏土及滑石、碳黑等等。

此情況有時亦使用微粒沉澱二氧化矽，尤其是當二氧化矽與矽烷一起使用時。某些情況下，使用二氧化矽與碳黑之組合物作為各種橡膠產物之強化填料，包括輪胎之胎面。氧化鋁可單獨或與二氧化矽組合使用。術語在本發明可描述為氧化鋁或 Al_2O_3 。填料可為水合或無水形式。

矽烷化環狀核心多硫化物矽烷（等）可與填料粒子預先混合或預先反應，或在橡膠及填料加工或混合階段期間添加於橡膠混合物中。若矽烷化環狀核心多硫化物矽烷及填料係於橡膠及填料混合或加工階段期間分別添加於橡膠混合物，則視為矽烷化環狀核心多硫化物矽烷（等）隨後於原位方式與填料組合。

硬化之橡膠組成物應含有足以產生合理之高模數及高耐撕裂性的量之填料。本發明之一具體實施態樣中，填料

之組合重量可低達約 5 至約 100 份/百份橡膠 (phr)。另一具體實施態樣中，填料之組合重量係約 25 至約 85 phr，使用至少一種沉澱二氧化矽作為填料。該二氧化矽可描述特徵為使用氮氣測量之 BET 表面積在約 40 至約 600 米²/克範圍內。本發明另一具體實施態樣中，二氧化矽具有在約 50 至約 300 米²/克範圍內之 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)。二氧化矽一般亦可描述為具有苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值在約 100 至約 350 範圍內且更常係約 150 至約 300 範圍內之特徵。此外，預期二氧化矽及前述氧化鋁及鋁矽酸鹽可具有在約 100 至約 220 範圍內之 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。

汞孔隙度表面積係為由汞孔隙度測量法決定之比表面積。使用此種方法，汞在熱處理以移除揮發物之後滲透至試樣孔隙中。設定條件可適當地描述為使用約 100 毫克試樣，在 105°C 及環境大氣壓下 2 小時之期間移除揮發物；環境至約 2000 巴壓力測量範圍。該評估可根據 Winslow, Shapiro 於 ASTM bulletin, p.39 (1959) 中所述方法或根據 DIN 66133 進行。該評估可使用 CARLO-ERBA Porosimeter 2000。二氧化矽之平均汞孔隙度比表面積應在約 100 至約 300 米²/克範圍內。

於一具體實施態樣中，認為二氧化矽、氧化鋁及鋁矽

酸鹽根據該汞孔隙度評估之適當孔徑分布係為五百分比或以下之孔隙具有小於約 10 奈米之直徑，約 60 至約 90 百分比之孔隙具有約 10 至約 100 奈米之直徑，約 10 至約 30 百分比之孔隙具有約 100 至約 1,000 奈米之直徑，而約 5 至約 20 百分比之孔隙具有大於約 1,000 奈米之直徑。

本發明又一第二具體實施態樣中，預期二氧化矽可具有（例如）以電子顯微鏡決定時在約 10 至約 50 奈米範圍內之平均終極粒度，唯二氧化矽粒子尺寸可更小或可能更大。本發明可考慮使用各種市售二氧化矽，諸如購自 PPG Industries 商標 HI-SIL 名稱 HI-SIL 210、243 等；購自 Rhone-Poulenc 之二氧化矽，例如名稱爲 ZEOSIL 1165MP；購自 Degussa 之二氧化矽，例如名稱爲 VN2 及 VN3 等及購自 Huber 之二氧化矽，例如名稱爲 HUBERSIL 7 8745。

本發明再另一具體實施態樣中，該組成物可採用含矽填料，諸如二氧化矽、氧化鋁及/或鋁矽酸鹽，且與碳黑強化顏料組合使用。該組成物可包含填料混合物，其係為約 15 至約 95 重量百分比之含矽填料及約 5 至約 85 重量百分比之碳黑，其中該碳黑具有約 80 至約 150 範圍之 CTAB 值。更典型的是使用含矽填料對碳黑之重量比為至少約 3/1，且較佳係至少約 10/1。含矽填料對碳黑之重量比可在約 3/1 至約 30/1 範圍。

本發明另一具體實施態樣中，填料可由約 60 至約 95 重量百分比之該二氧化矽、氧化鋁及/或鋁矽酸鹽及對應

之約 40 至約 5 重量百分比碳黑組成。含矽填料及碳黑可預先摻合或在製造硬化之橡膠時一起摻合。

本發明又另一具體實施態樣中，在將填料混煉於有機聚合物之前、之間或之後，藉由混合一或多種矽烷化環狀核心多硫化物矽烷與有機聚合物，製備本發明橡膠組成物。另一具體實施態樣中，在將填料混煉於有機聚合物之前或之間添加矽烷化環狀核心多硫化物矽烷，因為此等矽烷有助於且改善填料之分散。另一具體實施態樣中，矽烷化環狀核心多硫化物矽烷存在於形成之組合物中的總量應為約 0.05 至約 25 重量份/百重量份有機聚合物（phr）；且另一具體實施態樣係為 1 至 10 phr。再另一具體實施態樣中，填料可使用量範圍係約 5 至約 100 phr，而又另一具體實施態樣中，其係約 25 至約 80 phr。

實際上，經硫硬化之橡膠產物一般係藉著以連續逐步方式熱機械混合橡膠及各種成份，接著將混煉之橡膠成型並固化形成硬化之產物而製備。首先，就前述橡膠及各種成份之混合而言，一般排除硫及硫硬化加速劑（總稱為固化劑），橡膠（等）及各種橡膠混煉成份一般在至少一個且經常（若為含二氧化矽之低滾動阻力輪胎）二或更多個製備熱機械混合階段（等）中於適當之混合器中摻合。該種製備混合物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約 140℃至約 200℃之溫度且對某些組成物為約 150℃至約 180℃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，在一般約 50℃ 至約 130℃ 之較低溫下將固化劑及可能一或多種額外成份與橡膠混煉物或組成物混合，以防止或延遲硫可固化之橡膠之過早固化，有時稱為過早硫化。橡膠混合物（亦稱為橡膠混煉物或組成物）一般在前述各種混合步驟之間，有時在中間磨混過程之後或之間冷卻至例如約 50℃ 或更低之溫度。當期望模塑及固化橡膠時，將橡膠置入溫度至少約 130℃ 且最高達約 200℃ 之適當模具中，藉位於矽烷化環狀核心多硫化物矽烷上之含 S-S 鍵之基團（即，二硫基、三硫基、四硫基等；多硫基）及橡膠混合物中任何其他自由硫來源使橡膠硬化。

熱機械混合係表示在橡膠混合器中於高剪切條件下，剪切力及因為混合橡膠混煉物或橡膠混煉物本身及橡膠混煉成份之某些摻合物所產生之摩擦，使溫度自發性增加（即加熱）之現象。在混合及固化過程中的各種步驟中可能發生數種化學反應。

第一種反應係相對快速之反應，在此視為發生於填料與矽烷化環狀核心多硫化物之矽烷氧化物基團之間。該種反應可發生在相對低溫，諸如例如約 120℃。第二種反應在此視為在較高溫度發生於矽烷化環狀核心多硫化物矽烷之含硫部分與硫可硬化之橡膠之間；例如高於約 140℃。

可使用另一種硫來源，例如元素硫形式，諸如但不限於 S₈。硫供體在此視為在約 140℃ 至約 190℃ 範圍溫度釋出自由或元素硫之含硫化合物。該種硫供體可為（唯不限於）多硫化物硬化加速劑及有機矽烷多硫化物，其多硫化

物橋中有至少兩個連接硫原子。自由硫來源添加於混合物中之量可與選擇前述矽烷化環狀核心多硫化物矽烷之添加相對獨立地來控制或操作。因此，例如，硫來源之獨立添加可藉由其添加量且藉由其相對於其他成份對橡膠混合物之添加的添加順序來操作。

本發明之一具體實施態樣中，橡膠組成物因此可包含約 100 重量份之至少一種選自共軛二烯均聚物及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的硫可硬化之橡膠，約 5 至 100 份，較佳約 25 至 80 份/百重量份/100 重量份橡膠的至少一種微粒填料，最高達約 5 重量份/100 重量份橡膠的固化劑及約 0.05 至約 25 份/百份聚合物的至少一種本發明所述矽烷化環狀核心多硫化物矽烷。

本發明另一具體實施態樣中，填料係包括以填料總重計約 1 至約 85 重量百分比之碳黑及以填料總重計為 0 至約 20 重量份之至少一種矽烷化環狀核心多硫化物矽烷。

再另一具體實施態樣中，藉著先在第一熱機械混合步驟中摻合橡膠、填料及矽烷化環狀核心多硫化物矽烷，或橡膠、以所有或部分矽烷化環狀核心多硫化物矽烷預處理之填料及任何殘留之矽烷化環狀核心多硫化物矽烷，直至約 140°C 至約 200°C 之溫度歷經約 2 至約 20 分鐘，而製備橡膠組成物。另一具體實施態樣中，在第一熱機械混合步驟中摻合以所有或部分矽烷化環狀核心多硫化物矽烷預處理之填料及任何殘留之矽烷化環狀核心多硫化物矽烷至約 140°C 至約 200°C 之溫度歷經約 4 至約 15 分鐘。視情況於

另一熱機械混合步驟中在約 50℃ 溫度下添加固化劑且混合約 1 至約 30 分鐘。溫度隨之再加熱至約 130℃ 及約 200℃ 之間，於約 5 至約 60 分鐘中完成固化。

本發明另一具體實施態樣中，該過程亦可包含以下額外步驟：製備具有由本發明製備之橡膠組成物組成之胎面的輪胎或硫可硬化之橡膠的組合體，及在約 130℃ 至約 200℃ 範圍內之溫度下使該組合體硬化。

本發明橡膠組成物可添加其他視情況使用之成份，包括固化助劑，即硫化合物，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、二氧化矽、其他填料、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，諸如例如碳黑等等。該等添加劑可基於所需用途及選用之硫可硬化之材料來選擇，該選擇係熟習此技術者已知，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。適當之硫硬化劑的實例係包括例如元素硫（自由硫）或供硫性硬化劑，例如，胺基化二硫、聚合多硫化物或傳統上添加於最終製造橡膠組成物混合步驟中之硫烯烴加合物。技術界常見之硫硬化劑於製造混合階段中之使用或添加量範圍係約 0.4 至約 3 phr 或甚至在某些情況下最高達約 8 phr，一具體實施態樣係約 1.5 至約 2.5 phr 範圍及所有其間之子範圍，而另一具體實施態樣係 2 至約 2.5 phr 範圍及所有其間之子範圍。

本發明可視情況使用硬化加速劑，即，額外之硫供體。已知可包括以下實例：苯并噻唑、烷基秋蘭姆化二硫、胍衍生物及硫代胺基甲酸鹽。該等加速劑之代表性可為但不限於巯基苯并噻唑、四甲基秋蘭姆化二硫、苯并噻唑化二硫、二苯基胍、二硫代胺基甲酸鋅、烷基酚二硫、異丙基黃原酸鋅、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、二硫代胺基次磺醯胺、N,N-二異丙基苯并噻唑-2-次磺醯胺、鋅-2-巯基甲苯咪唑、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（二苄基胺）。其他額外硫供體可為例如秋蘭姆及嗎啉衍生物。該等供體之代表例有例如但不限於、二嗎啉化二硫、二嗎啉化四硫、四甲基秋蘭姆化四硫、苯并噻唑基-2,N-二硫代嗎啉、硫塑料、二仲戊基秋蘭姆化六硫及二硫化己內醯胺。

使用加速劑控制硬化所需之時間及/或溫度並改善硬化物之性質。於一具體實施態樣中，可使用單一加速劑系統，即，主要加速劑。傳統上，主要加速劑（等）使用總量範圍於一具體實施態樣中係約 0.5 至約 4 phr 及其間之所有子範圍，而另具體實施態樣中係約 0.8 至約 1.5 phr 及其間之所有子範圍。可使用主要與次要加速劑之組合物，次要加速劑使用量較低（係為約 0.05 至約 3 phr 及其間之所有子範圍），用以活化並改善硬化物之性質。可使用延遲作用加速劑。亦可使用硬化延遲劑。適當類型之加速

劑有胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋蘭姆、次磺醯胺、二硫代胺基甲酸鹽及黃原酸鹽。於一具體實施態樣中，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。

若使用膠黏劑樹脂，則其一般量包含約 0.5 至約 10 phr 及其間之所有子範圍，通常約 1 至約 5 phr 及其間之所有子範圍。加工助劑之一般量係包含約 1 至約 50 phr 及其間之所有子範圍。該等加工助劑可包括例如芳族、環烷及/或鏈烷加工油。抗氧化劑之一般量係包含約 1 至約 5 phr。代表性抗氧化劑可為例如二苯基-對-苯二胺及其他，諸如例如 Vanderbilt Rubber Handbook (1978) 第 344-346 頁所揭示者。抗臭氧劑之一般量係包含約 1 至約 5 phr 及其間之所有子範圍。若使用脂肪酸（可包括硬脂酸），則其一般量係包含約 0.5 至約 3 phr 及其間之所有子範圍。氧化鋅之一般量係包含約 2 至約 5 phr。蠟之一般量係包含約 1 至約 5 phr 及其間之所有子範圍。經常使用微晶蠟。膠溶劑之一般量係包含約 0.1 至約 1 phr 及其間之所有子範圍。一般膠溶劑可為五氯苯硫酚及二苯甲醯胺二苯基化二硫。

本發明橡膠組成物可使用於各種目的。例如，可使用於各種輪胎混煉物、遮風板及鞋底。本發明之一具體實施態樣中，本發明所述之橡膠組成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。輪胎可藉各種已知且熟習此技術者可輕易明瞭之方法建構、成型、模塑及固

化。

另一具體實施態樣中，本發明之矽烷化環狀核心多硫化物可負載於載體或填料上，諸如例如多孔性聚合物、碳黑、二氧化矽或諸如此類者，使其處於乾燥自由流動形式，以方便輸送至橡膠。於一具體實施態樣中，該載體可為橡膠所使用之無機填料的一部分。

本發明之一具體實施態樣中，乾燥自由流動組成物係包含本發明矽烷化環狀核心多硫化物，摻合有例如重量比約 0.1 至約 60 重量百分比的一或多種前述載體材料。該等載體如二氧化矽之 BET 表面積可大幅變化，於一具體實施態樣中可自約 100 米²/克變成約 300 米²/克。該等載體之另一項性質係其 DOP 吸附，油吸附指數。若為非多孔性載體諸如二氧化矽，則 DOP 吸附可為約 100 毫升/100 克至約 400 毫升/100 克範圍。多孔性載體諸如發泡聚烯烴可有利地吸收約 10 毫升至約 250 毫升/100 克（約 9 至約 70 重量百分比）的本發明矽烷。

填料可基本上對其所摻合之矽烷成惰性，如同碳黑或有機聚合物之情況，或可與其呈反應性，例如具有金屬羥基表面官能性之載體的情況，例如具有表面矽烷醇官能性之二氧化矽及其他含矽微粒。

【實施方式】

實施例

以下實施例證明本發明所述之矽烷在含二氧化矽橡膠

中作為偶合劑之性能遠超過目前技術界之矽烷的優點。

實施例 1

(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜-1-己基)-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷、相關寡聚物及雙-(3-三乙氧基矽烷基丙基)多硫化物混合物之製備

此實施例說明經由形成中間硫代乙酸酯矽烷自含有三個乙烯基之核心製備矽烷化環狀核心二硫化物。三-(4-合氧基-3-硫雜戊基)環己烷係藉硫代乙酸與三乙烯基環己烷反應而製備。在裝有磁性攪拌棒、溫度探針/控制器、加熱罩、添液漏斗、冷凝器及空氣入口之 5 公升三頸圓底燒瓶內置入 1,2,4-三乙烯基環己烷 (779 克, 4.8 莫耳) 及第三丁基化過氧 (8.0 克, 0.055 莫耳)。以 30 分鐘之期間經添液漏斗添加剛蒸餾之硫代乙酸 (1297 克, 16.8 莫耳)。溫度自室溫升至 59℃。將反應混合物冷卻至室溫, 分兩次增加添加第三丁基化過氧 (25.3 克, 0.173 莫耳), 反應混合物於 75℃ 加熱隔夜。冷卻至 42℃ 後, 空氣冒泡進入反應混合物並觀察到放熱。混合物於 75℃ 攪拌隔夜, 隨後冷卻至室溫。於減壓及 135℃ 最大溫度下汽提反應混合物, 以移除任何低沸點物質, 產生最終產物 (1,866 克, 4.77 莫耳)。產率為 99 百分比。

1,2,4-三-(2-巰基乙基)環己烷係藉移除醯基而製備。在裝有磁性攪拌棒、溫度探針/控制器、加熱罩、添液漏斗、蒸餾頭及冷凝器及氮入口之 5 公升三頸圓底燒瓶內

置入三 - (4-合氧基 -3-硫雜戊基) 環己烷 (1,866 克 , 4.77 莫耳) 及無水乙醇 (1,219 克 , 26.5 莫耳) 。分五次增加添加於乙醇中之乙醇鈉 (99 克之 21% 乙醇鈉 , 購自 Aldrich Chemical) 。將反應混合物加熱且移除乙醇及乙酸乙酯。添加乙醇 (785 克) 且於大氣壓下自混合物蒸餾乙酸乙酯及乙醇。將乙醇 (1,022 克) 添加於混合物 , 於減壓下在 73℃ 自混合物蒸餾乙酸乙酯、乙醇及低沸點組份。硫醇中間物 (1,161 克 , 4.5 莫耳) 使用於後續步驟進行合成。產率為 93 百分比。

雙 - (2-巰基乙基) (6-三乙基矽烷基 -3-硫雜 -1-己基) 環己烷係藉由三硫醇中間物與 3-氯丙基三乙氧基矽烷進行反應而製備。裝有磁性攪拌棒、溫度探針 / 控制器、加熱罩、添液漏斗、冷凝器、空氣入口及氫氧化鈉洗滌器之 3 公升三頸圓底燒瓶內置入 1,2,4-三 - (2-巰基乙基) 環己烷 (450 克 , 1.7 莫耳) 。以兩小時添加在乙醇中之乙醇鈉 (421 克 21% 乙醇鈉 , 購自 Aldrich Chemical) 。以 2 小時期間緩緩添加 3-氯丙基三乙氧基矽烷 (410 克 , 1.7 莫耳) , 之後回流加熱 14 小時。添加另一份 3-氯丙基三乙氧基矽烷 (42.5 克 , 0.18 莫耳) , 於 79℃ 加熱 2.5 小時, 冷卻並隨之過濾。粗產物於減壓下蒸餾。收集在 191 及 215℃ 之間沸騰之餾份 (343 克 , 0.73 莫耳) 且使用於後續合成步驟。產物產率為 43 百分比。

產物 (6-三乙氧基矽烷基 -3-硫雜 -1-己基) - 雙 - (7-三乙氧基矽烷基 -3,4-二硫雜庚基) 環己烷係藉由矽烷化二硫

醇中間物與硫及 3-氯丙基三乙氧基矽烷反應而製備。裝有磁性攪拌棒、溫度探針/控制器、加熱罩、添液漏斗、蒸餾頭及冷凝器及氮入口之 3 公升三頸圓底燒瓶中置入雙-(2-巰基乙基)-(6-三乙基矽烷基-3-硫雜-1-己基)環己烷(326 克, 0.7 莫耳)、於乙醇中之乙醇鈉(451 克 21%乙醇鈉, 購自 Aldrich Chemical)、硫粉(45 克, 1.4 莫耳)及無水乙醇(352 克)並回流 3 小時。添加 3-氯丙基三乙醇矽烷(336 克, 1.4 莫耳), 回流 72 小時, 冷卻並使用 25 至 50 微米孔徑之熔融玻璃濾器過濾。固體以甲苯洗滌, 結合有機層, 汽提移除輕質物。最終產物(635 克, 0.7 莫耳)以 HPLC 分析。圖 1 所示之層析圖顯示為單體及寡聚產物之混合物。

實施例 2

(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜-1-己基)-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷、相關寡聚物及雙-(3-三乙氧基矽烷基丙基)多硫化物混合物之製備

二硫醇矽烷中間物(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜-1-己基)-雙-(2-巰基乙基)環己烷係藉實施例 1 所述方法製備。

產物(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜-1-己基)-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷、相關寡聚物及雙-(3-三乙氧基矽烷基丙基)多硫化物混合物, 係藉由二硫醇矽烷與鹼、硫及 3-氯丙基三乙氧基矽烷反應而

製備。裝有磁性攪拌棒、溫度探針/控制器、加熱罩、添液漏斗、蒸餾頭及冷凝器及氮入口之 2 公升三頸圓底燒瓶中置入雙-(2-巯基乙基)-(6-三乙基矽烷基-3-硫雜-1-己基)環己烷(249.7 克, 0.53 莫耳)、於乙醇中之乙醇鈉(345.2 克 21%乙醇鈉, 購自 Aldrich Chemical)、硫粉(102.5 克, 3.2 莫耳)及無水乙醇(250 克)並回流 24 小時。添加 3-氯丙基三乙醇矽烷(256.5 克, 1.07 莫耳), 回流 72 小時, 冷卻並使用 3.5 微米石棉(asbestocel)濾器過濾。最終產物(487.4 克, 0.47 莫耳, 88 百分比產率)以 HPLC 分析。層析圖顯示為產物之混合物。

對照例 A-C, 實施例 3-5

矽烷於低滾動阻力輪胎胎面調配物中之使用

使用表 1 所述之模型低滾動阻力客車輪胎胎面調配物及混合方法來評估本發明矽烷之代表性實例。實施例 2 之矽烷如下於具有 103 立方英吋(1690 毫升)艙體積之 "B" BANBURY® (Farrell Corp.) 混合器中混合。橡膠之混合分兩步驟完成。打開混合器使混合器為 80 rpm 且冷卻水為 71°C。將橡膠聚合物添加於混合器中, 夯實混合 30 秒。將二氧化矽及表 1 之母體混合物中的其他成份(除矽烷及油外)添加於混合器中並夯實混合 60 秒。混合器速度降至 35 rpm, 隨後將母體混合物之矽烷及油添加於混合器, 並夯實 60 秒。除去混合器喉部之粉塵, 該等成份夯實混合直至溫度達到 149°C。之後將該等成份混合另外 3

分鐘 30 秒。調整混合器速度以使溫度保持於 152 及 157 °C 之間。倒出橡膠（自混合器取出），於設定在約 85 °C 至 88 °C 之輥磨機上形成片，之後使之冷卻至環境溫度。

第二步驟中，母體混合物再置入混合器中。混合器速度為 80 rpm，冷卻水設定於 71 °C，批次壓力設定於 6 MPa。母體混合物夯實混合 30 秒，之後將母體混合物之溫度提高至 149 °C，接著混合器速度降至 32 rpm。橡膠在介於 152 及 157 °C 間之溫度下混合 3 分鐘 20 秒。混合後，倒出橡膠（自混合器取出），於設定在約 85 °C 至 88 °C 之輥磨機上形成片，之後使之冷卻至環境溫度。

橡膠母體混合物及固化劑於加熱至介於 48 °C 及 52 °C 之間的 15 厘米 x 33 厘米雙輥磨上混合。將硫及加速劑添加至橡膠（母體混合物）且於輥磨機上充分混合，使之形成片。該片冷卻至環境條件歷經 24 小時，之後固化。固化條件係 160 °C 歷經 20 分鐘。根據前述方法將實施例 1 及 2 之矽烷化環狀核心多硫化物混煉至輪胎胎面調配物中，其性能與先前技術矽烷雙 - (3-三乙氧基矽烷基-1-丙基) 化二硫 (TESPD)、雙 - (3-三乙氧基矽烷基-1-丙基) 化四硫 (TESPT) 及 1,2,4-三 - (7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基) 環己烷 (TESHC) (對照例 A-C) 之性能比較。測試方法係描述於以下 ASTM 方法：

孟氏 (Mooney) 過早硫化	ASTM D1646
孟氏 (Mooney) 黏度	ASTM D1646
振盪式圓盤流變計 (ODR)	ASTM D2084

儲存模數，損失模數，	
拉伸及伸長度	ASTM D412 及 D224
DIN 耐磨性	DIN 方法 53516
生熱性	ASTM D623
永久形變百分比	ASTM D623
蕭氏 A (Shore A) 硬度	ASTM D2240

此方法係結果係列於下表 1。

表 1

實施例編號		對照例 A	對照例 B	對照例 C	實施例 3	實施例 4	實施例 5
成份	單位						
母體混合物							
SMR-10, 天然橡膠	phr	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Budene 1207, 聚丁二烯	phr	35.00	35.00	35.60	35.00	35.00	35.00
Buna VSL 5025-1, 油-ext. sSBR	phr	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63
N339, 碳黑	phr	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
Ultrasil VN3 GR, 二氧化矽	phr	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00	85.00
Sundex 8125TN, 加工油	phr	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37	6.37
Reuncial H102, 菜子油	phr	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Flexzone 7P, 抗臭氧劑	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TMQ	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Sunproof Improved, 蠟	phr	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Kadox 720C, 氧化鋅	phr	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Industrene R, 硬脂酸	phr	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Aktioplast ST, 分散劑	phr	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
矽烷 TESPD	phr	6.00					
矽烷 TESPT	phr		6.80				
矽烷 TESHG	phr			8.20			
矽烷, 實施例 1	phr				7.90		
矽烷, 實施例 2	phr					6	9
觸媒							
Naugex MBT	phr	0.10					
CBS	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
二苯基胍	phr	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Rubbermakers sulfur 167	phr	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20

橡膠性質							
孟氏性質							
孟氏黏度, 100°C, ML1+4	孟氏單位	70	75	57	68	68.2	68.7
135°C 下之 MV, MS1+	孟氏單位	32.4	37	30	34.6	33.2	34.5
135°C 之過早硫化, MS1+t3	min	14.2	8.1	13.2	7.3	8.1	5
於 135°C 之固化, MS1+	min	18.5	13.3	17.1	11.3	13.3	9.5
流變計(ODR)性質, 149°C 下 1° 弧度							
M _L	dN-m	8.9	10.1	8.4	8.6	8.6	9.1
M _H	dN-m	34.9	38.9	38.5	35.9	32.9	37.9
t ₉₀	min	18	17.1	14.5	11.5	17.4	13.5
於 149°C 固化至 190 之物性							
硬度計蕭氏 "A"	蕭氏 A	65	69	68	66	66	69
100%模數	MPa	2.35	2.8	2.56	2.72	2.38	2.89
300%模數	MPa	8.54	10.55	9.06	11.42	9.79	12.32
強化指數		3.63	3.68	3.54	4.2	4.11	4.26
拉伸	MPa	18.95	18.19	18.97	21.57	22.36	22.13
伸長度	%	582	448	492	505	590	500
磨損(DIN)	mm ³	144	145	158	132	138	135
固化態之動態性質, 60°C, 試樣剪切-非線性(0-10%)							
G' 起始	MPa	8.1	7.7	9	4.7	6.91	6.2
△G'	MPa	5.8	5.2	6.5	2.65	4.65	3.87
G'' 最大	MPa	1	0.91	1.07	0.53	0.786	0.66
tan δ 最大		0.243	0.228	0.243	0.186	0.206	0.189

TESPD=雙 - (3-三 乙 氧 基 矽 烷 基 -1-丙 基) 化 二 硫

TESPT=雙 - (3-三 乙 氧 基 矽 烷 基 -1-丙 基) 化 四 硫

TESHC=1,2,4-三 - (7-三 乙 氧 基 矽 烷 基 -3,4-二 硫 雜 庚 基) 環 己 烷

表 1 對 照 例 A 至 C 及 實 施 例 3 至 5 所 列 係 表 示 本 發 明 矽 烷 化 環 狀 核 心 多 硫 化 物 、 雙 - (3-三 乙 氧 基 矽 烷 基 丙 基) 化 二 硫 、 雙 - (3-三 乙 氧 基 矽 烷 基 丙 基) 化 四 硫 及 1,2,4-三 - (6-三 乙 氧 基 矽 烷 基 -3,4-二 硫 雜 庚 基) 環 己 烷 之 性 能 參 數 。 與 實 施 例 1 及 2 矽 烷 化 環 狀 核 心 多 硫 化 物 混 煉 之 橡 膠 的 物 性 確 實 且 實 質 高 於 對 照 組 矽 烷 。

本 發 明 矽 烷 化 環 狀 核 心 多 硫 化 物 將 優 異 性 能 賦 予 含 二 氧 化 矽 彈 性 體 組 成 物 ， 包 括 二 氧 化 矽 對 橡 膠 之 較 佳 偶 合 ， 就 如 較 高 之 強 化 指 數 所 示 。 較 佳 強 化 指 數 轉 換 成 彈 性 體 組 成 物 及 自 此 等 彈 性 體 製 得 之 物 件 的 性 能 改 善 。

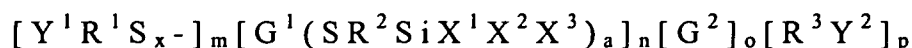
雖 然 前 文 描 述 含 有 許 多 細 節 ， 但 此 等 細 節 不 應 構 成 本 發 明 之 限 制 ， 而 僅 為 其 較 佳 具 體 實 施 態 樣 之 例 示 。 熟 習 此 技 術 者 可 想 像 許 多 在 所 附 申 請 專 利 範 圍 所 界 定 之 發 明 範 圍 及 精 神 範 圍 內 的 其 他 具 體 實 施 態 樣 。

【 圖 式 簡 單 說 明 】

圖 1 係 顯 示 實 施 例 1 產 物 的 HPLC 分 析 。

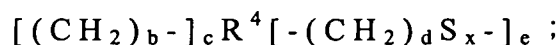
十、申請專利範圍

1. 一種具有以下通式之矽烷化環狀核心多硫化物

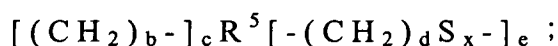


其中：

G^1 每一次出現各獨立地選自具有 1 至 30 個碳原子且含有以下通式所示之多硫化物基團的多價烴類：



G^2 每次出現各獨立地選自具有 1 至 30 個碳原子且含有以下通式所示之多硫化物基團的多價烴類：



R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之二價烴片段；

Y^1 及 Y^2 每一次出現各獨立地選自矽烷基 ($-SiX^1X^2X^3$)、烷氧基 ($-OR^6$)、氫、羧酸、酯 ($-C(=O)OR^6$) 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基；

R^2 每一次出現係獨立選自具有 1 至 20 個碳原子之二價烴片段；

R^4 每一次出現各獨立地選自具有 1 至 28 個碳原子之多價環狀烴片段或具有 1 至 27 個碳原子之多價環狀雜烴片段，其係藉由取代等於 $a+c+e$ 之和的氫原子而製得；

R^5 每次出現各獨立地選自具有 1 至 28 個碳原子之多價烴片段或具有 1 至 27 個碳原子之多價環狀雜烴片段，其係藉由取代等於 $c+e$ 之和的氫原子而製得；

X^1 每次出現各獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及

$R^6C(=O)O-$ 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基；

X^2 及 X^3 每次出現各獨立地選自下列者所組成之群：
氫、 R^6 （其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基）、 X^1 （其中 X^1 獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ ，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基）及由矽烷醇縮合而形成之含 $-OSi$ 基團；

下標 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 m 、 n 、 o 、 p 及 x 每次出現各獨立表示其中 a 、 c 及 e 係為 1 至 3； b 係為 1 至 5； d 係為 1 至 5； m 及 p 係為 1 至 100； n 係為 1 至 15； o 係為 0 至 10；且 x 係為 1 至 10。

2. 如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^1 及 R^3 係為分支鏈或直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基，其中一個氫原子由 Y^1 或 Y^2 基團所取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^6 係為分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^4 係為其中 $a+c+e-1$ 個氫已被置換的環狀或多環狀烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^4 及 R^5 係為具 1 至 27 個碳原子之多價環狀雜烴片段。

6. 如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化

10.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^4 、 R^5 及 R^6 之環狀結構係選自雙環結構、參環結構、及經烷基、烯基及/或炔基取代之雙環和參環結構

所組成之群。

11.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 X^1 係選自甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、苯氧基、苄氧基、羥基、氯、及乙醯氧基。

12.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 X^2 及 X^3 係選自下列所組成之群：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、苯氧基、苄氧基、羥基、氯、乙醯氧基、氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、第二丁基、苯基、乙烯基、環己基、丁基、己基、辛基、月桂基及十八碳基。

13.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^1 及 R^3 分別為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

14.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^1 及 R^3 分別為 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_u\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，其中 u 係為零至 17。

15.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^1 及 R^3 分別為 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (其中 C_6H_4 表示經二取代的苯環)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

-CH₂CH(CH₃)CH(CH₃)-、-CH₂C(CH₃)(CH₂CH₃)-、
-CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH₂C(CH₃)₂-、或
-CH₂CH[CH(CH₃)₂]-。

16.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 G¹ 係選自下列所組成之群：

-CH₂CH₂(C₆H₄)CH(CH₂-)-、-CH₂CH₂(C₆H₃-)CH₂CH₂-、和
-CH₂(CH-)(C₆H₄)CH(CH₂-)-，其中符號 C₆H₄ 係表示經二
取代之苯環且 C₆H₃-係表示經三取代之環。

17.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 G¹ 係選自下列所組成之群：-CH₂(CH-)(乙烯基
C₆H₉)CH₂CH₂-、(-CH₂CH₂)₃C₆H₉、(-CH₂CH₂)₂C₆H₉CH(CH₃)-
、-CH₂(CH-)(乙烯基 C₆H₉)(CH-)CH₂-、-CH₂CH₂C₆H₉[(CH-)CH₂-]₂、
-CH(CH₃)C₆H₉[(CH-)CH₂-]₂、C₆H₉[(CH-)CH₂-]₃、
-CH₂(CH-)C₆H₉[CH₂CH₂-]₂、及 -CH₂(CH-)C₆H₉[CH(CH₃)-]
[CH₂CH₂-]，其中符號 C₆H₉ 係表示該經三取代之環己烷環
的任一異構物。

18.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 G² 係選自下列所組成之群：

-CH₂CH₂(C₆H₄)CH₂CH₂-、-CH₂CH₂(C₆H₄)CH(CH₂-)-、
-CH₂CH₂(C₆H₃-)CH₂CH₂-、和 -CH₂(CH-)(C₆H₄)CH(CH₂-)-
，其中符號 C₆H₄ 係表示經二取代之苯環且 C₆H₃-係表示
經三取代之環。

19.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，
其中 G² 係選自下列所組成之群：-CH₂CH₂(乙烯基

$C_6H_9)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2(CH-)(\text{乙 烯 基 } C_6H_9)CH_2CH_2-$ 、
 $(-CH_2CH_2)_3C_6H_9$ 、 $(-CH_2CH_2)_2C_6H_9CH(CH_3)-$ 、
 $-CH_2(CH-)(\text{乙 烯 基 } C_6H_9)(CH-)CH_2-$ 、
 $-CH_2CH_2C_6H_9[(CH-)CH_2-]_2$ 、 $-CH(CH_3)C_6H_9[(CH-)CH_2-]_2$ 、
 $C_6H_9[(CH-)CH_2-]_3$ 、 $-CH_2(CH-)C_6H_9[CH_2CH_2-]_2$ 、及
 $-CH_2(CH-)C_6H_9[CH(CH_3)-][CH_2CH_2-]$ ，其中符號 C_6H_9 係
 表示經三取代之環己烷環的任一異構物。

20.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中該矽烷化環狀核心多硫化物係為下列者之異構物之任一者：4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(12-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜癸烷基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(11-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十一碳基)環己烷；4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜乙基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6,7-五硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丁基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(7-三乙氧基矽烷基-3-硫雜庚基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-

3,4,5-三硫雜壬基)環己烷；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜壬基)苯；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化四硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化三硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己基]乙基化二硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯基]乙基化四硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)萘基]乙基化四硫；雙-2-[4-(4-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜丁基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯基]乙基化三硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環庚基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環辛基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環十二碳基]乙基化二硫；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(9-

三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷，及其混合。

21.如申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^1 及 R^3 係獨立地選自具有 1 至 5 個碳原子之二價烴片段。

22.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^1 及 R^3 係為分支鏈及/或直鏈烷基、烯基或炔基，其中一個氫原子係經 Y^1 或 Y^2 基團所取代。

23.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 Y^1 及 Y^2 係為矽烷基 ($-\text{SiX}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$)、氫、烷氧基 ($-\text{OR}^6$)、羧酸、酯 ($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^6$)，其中 R^6 係為具有 1 至 5 個碳原子之單價烴基。

24.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^2 係為由 $-(\text{CH}_2)_f$ -表示之直鏈烴，其中 f 係為 1 至 5 之整數。

25.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^4 係為具有 5 至 12 個碳原子之多價環狀烴片段。

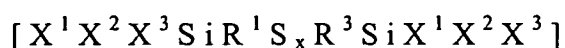
26.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 R^5 係為具有 5 至 12 個碳原子之多價烴片段。

27.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 X^1 獨立地選自 $-OR^6$ 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 5 個碳原子之單價烴基。

28.如申請專利範圍第 21 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中 X^2 及 X^3 係獨立地選自下列者所組成之群： R^6 （其中 R^6 係為具有 1 至 5 個碳原子之單價烴基）、 X^1 （其中 X^1 獨立地選自 $-OR^6$ ，其中 R^6 係為具有 1 至 5 個碳原子之單價烴基）、及由矽烷醇縮合而形成之含 $-OSi$ 基團。

29.如申請專利範圍第 27 項之矽烷化環狀核心多硫化物，其中下標 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 m 、 n 、 o 、 p 及 x 每次出現各獨立地表示為： a 係為 1 至 2； b 及 d 係為 1 至 3； c 及 e 係為 1； f 係為 1 至 5； m 及 p 係為 1， n 係為 1 至 10； o 係為 0 至 1；且 x 係為 1 至 6。

30.一種組成物，其包含 30 至 99 重量百分比之申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物，及 70 至 1 重量百分比之以下通式矽烷：



其中 R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之二價烴片段，其包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基，其中一個氫原子係經 $(-SiX^1X^2X^3)$ 基團所取代，

X^1 每次出現各獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基，且包括分支鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或芳烷基；

X^2 及 X^3 每次出現各獨立地選自氫、 R^6 、 X^1 及由矽烷醇縮合而形成之含 $-OSi$ 基團所組成之群；且 x 係為 1 至 10。

31. 如申請專利範圍第 30 項之組成物，其中該矽烷係選自下列者所組成之群：雙-（3-三乙氧基矽烷基丙基）化二硫；雙-（3-三乙氧基矽烷基丙基）化三硫；雙-（3-三乙氧基矽烷基丙基）化四硫；雙-（3-三乙氧基矽烷基丙基）化五硫；雙-（3-二乙氧基甲基矽烷基丙基）化二硫；雙-（3-乙氧基二甲基矽烷基丙基）化二硫；雙-（三乙氧基矽烷基甲基）化二硫；雙-（4-三乙氧基矽烷基苄基）化二硫；雙-（3-三乙氧基矽烷基苯基）化二硫及其混合。

32. 一種製造申請專利範圍第 1 項之矽烷化環狀核心多硫化物的方法，其包含：

（a）使具有結構 $R^6C(=O)SH$ 之硫代酸與含反應性雙鍵之烴反應；

（b）使用質子供體將巰基脫封端；

（c）使步驟（b）中之中間物硫醇與鹼反應，然後與含鹵基之烴矽烷反應；

（d）使步驟（c）中之中間物巰基矽烷與鹼及硫反

應；

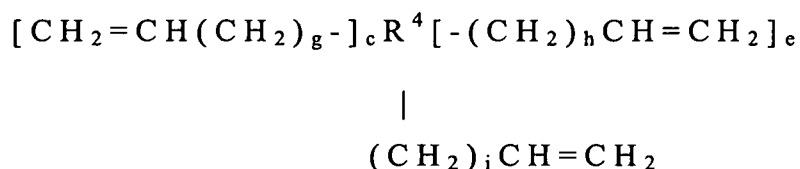
(e) 使步驟 (d) 之中間物與含有選自氯、溴或碘及其混合之脫離基的經取代或未經取代的烴反應。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中 R^6 係為 1 至 20 個碳原子之單價烴基。

34. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該方法係於有機溶劑中進行。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該有機溶劑係選自乙醇、甲醇、異丙醇、四氫呋喃、二乙醚、己烷、環己烷、甲苯、二甲苯及其混合者所組成之群。

36. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中步驟 (a) 中含有至少一個雙鍵之烴係具有以下通式：



其中 R^4 獨立地選自具有 1 至 28 個碳原子之多價環狀烴片段且下標 g 、 h 及 i 係 0 至 3。

37. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中步驟 (b) 之自由基試劑係為將硫代羧酸轉化成硫代羧酸基之氧化劑。

38. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該氧化劑係選自氧、過氧化物、氫過氧化物及其混合。

39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中步驟 (c) 之質子供體係為可與步驟 (b) 之中間物反應的含氫雜烴或經取代之雜烴。

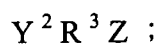
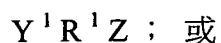
40.如申請專利範圍第 32 項之方法，其中質子供體係選自醇、胺及硫醇及其混合所組成之群。

41.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該醇係選自甲醇、乙醇、異丙醇、丙醇及其混合所組成之群。

42.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該胺係選自氨、甲基胺、丙基胺、二乙醇胺及其混合所組成之群。

43.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該硫醇係選自丙基硫醇、丁基硫醇及其混合所組成之群。

44.如申請專利範圍第 32 項之方法，其中步驟 (e) 之經取代或未經取代的烴係具有選自以下之通式：



其中 Y^1 及 Y^2 每一次出現各係獨立地選自矽烷基 ($-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$)、氫、烷氧基 ($-\text{OR}^6$)、羧酸、酯 ($-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^6$) 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基， R^1 及 R^3 係獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之二價烴片段，且 Z 係選自 Cl、Br 及 I 及其混合所組成之群。

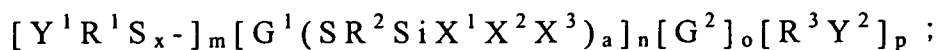
45.如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該矽烷化環狀核心多硫化物係為下列者之異構物之任一者：4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-

(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(12-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜癸烷基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(11-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十一碳基)環己烷；4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜乙基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6,7-五硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丁基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(7-三乙氧基矽烷基-3-硫雜庚基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)環己烷；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜壬基)苯；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化四硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化三硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己基]乙基化二硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯基]乙基化四硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷

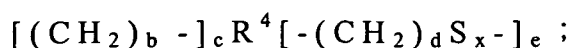
基-3,4,5-三硫雜壬基)萘基]乙基化四硫；雙-2-[4-(4-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜丁基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯基]乙基化三硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環庚基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環辛基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環十二碳基]乙基化二硫；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷，及其混合。

46.一種橡膠組成物，其係包含：

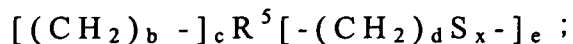
(a) 以下通式之矽烷化環狀核心多硫化物



其中 G^1 每一次出現各獨立地選自具有 1 至 30 個碳原子且含有以下通式所示之多硫化物基團的多價烴類或雜烴類：



G^2 每次出現各獨立地選自具有 1 至 30 個碳原子且含有以下通式所示之多硫化物基團的多價烴類或雜烴類：



R^1 及 R^3 每次出現各係獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之二價烴片段；

Y^1 及 Y^2 每一次出現各獨立地選自矽烷基 ($-SiX^1X^2X^3$)、烷氧基 (OR^6)、氫、羧酸、酯 ($-C(=O)OR^6$) 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基；

R^2 每一次出現係獨立選自具有 1 至 20 個碳原子之二價烴片段，包括分支鏈及直鏈烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基；

R^4 每一次出現各獨立地選自具有 1 至 28 個碳原子之多價環狀烴片段或具有 1 至 27 個碳原子之多價環狀雜烴片段，其係藉由取代等於 $a+c+e$ 之和的氫原子而製得；

R^5 每次出現各獨立地選自具有 1 至 28 個碳原子之多價烴片段或具有 1 至 27 個碳原子之多價環狀雜烴片段，其係藉由取代等於 $c+e$ 之和的氫原子而製得；

X^1 每次出現各獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ 所組成之群，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基；

X^2 及 X^3 每次出現各獨立地選自下列者所組成之群：氫、 R^6 （其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴基）、 X^1 （其中 X^1 獨立地選自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-OR^6$ 及 $R^6C(=O)O-$ ，其中 R^6 係為具有 1 至 20 個碳原子之單價烴

基) 、及由矽烷醇縮合而形成之含 -OSi 基團 ;

下標 a、b、c、d、e、m、n、o、p 及 x 每次出現各獨立地表示 a、c 及 e 係為 1 至 3 ; b 係為 1 至 5 ; d 係為 1 至 5 ; m 及 p 係為 1 至 100 ; n 係為 1 至 15 ; o 係為 0 至 10 ; 且 x 係為 1 至 10 ;

(b) 無機填料 ; 及

(c) 橡膠。

47.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其進一步包含 (d) 固化劑及視情況使用之至少一種選自下列者所組成群之其他添加劑：硫化合物、活化劑、延遲劑、加速劑、加工添加劑、油、塑化劑、膠黏樹脂、二氧化矽、填料、顏料、脂肪酸、氧化鋅、蠟、抗氧化劑及抗臭氧劑、膠溶劑、強化材料及其混合。

48.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該橡膠組份係為至少一種選自下列者所組成群之硫可硬化之橡膠：共軛二烯均聚物及共聚物、至少一種共軛二烯及芳族乙烯基化合物的共聚物及其混合。

49.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該橡膠組份係為至少一種天然橡膠。

50.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該橡膠組份係為至少一種乳液聚合衍生之橡膠。

51.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該乳液聚合衍生之橡膠係為至少一種選自下列者所組成群之此等橡膠：苯乙烯/丁二烯橡膠、乳液製備之苯乙烯-丁二烯

橡膠、乙烯-丙烯共聚物及三聚物、丁二烯/丙烯腈橡膠、聚丁二烯橡膠及苯乙烯/丁二烯/丙烯腈橡膠。

52.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該橡膠組份係為至少一種溶劑聚合衍生之橡膠。

53.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該溶劑聚合衍生之橡膠係為含有 5 至 50 百分比乙烯基含量的苯乙烯/丁二烯橡膠。

54.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該溶劑聚合衍生之橡膠係為含有 9 至 36 百分比乙烯基含量的苯乙烯/丁二烯橡膠。

55.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該共軛二烯係選自下列者所組成之群：異戊間二烯、1,3-丁二烯、苯乙烯及 α 甲基苯乙烯及其混合。

56.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中聚丁二烯係 90 重量百分比為順式-1,4-丁二烯形式。

57.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該橡膠係選自下列者所組成之群：順式-1,4-聚異戊間二烯橡膠、乳液聚合製備之苯乙烯/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-聚異戊間二烯橡膠、異戊間二烯/丁二烯橡膠、苯乙烯/異戊間二烯/丁二烯三聚物橡膠、順式-1,4-聚丁二烯、中乙烯基聚丁二烯橡膠（其中該中乙烯基聚丁二烯橡膠係具有 35 至 50 重量百分比之乙烯基）、高乙烯基聚丁二烯橡膠（其中該高乙烯基聚丁二烯橡膠係具有 50 至 75 重量百分比之乙烯基）、苯

乙烯/異戊間二烯共聚物、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。

58.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該乳液聚合衍生之苯乙烯/丁二烯係具有 20 至 28 重量百分比之苯乙烯含量。

59.如申請專利範圍第 58 項之橡膠組成物，其中該乳液聚合衍生之苯乙烯/丁二烯係具有 30 至 45 重量百分比之苯乙烯含量。

60.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該乳液聚合製備之苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三聚物橡膠係含有 2 至 40 重量百分比之丙烯腈。

61.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該矽烷化環狀核心多硫化物係為下列者之異構物之任一者：4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(12-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜癸烷基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(11-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十一碳基)環己烷；4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜乙基)-1,2-雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6,7-五硫雜十三碳基)環己烷；4-(6-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜己基)-1,2-

雙-(13-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜十三碳基)環己烷；4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丁基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(7-三乙氧基矽烷基-3-硫雜庚基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)環己烷；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯；4-(5-三乙氧基矽烷基-2-硫雜戊基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜壬基)苯；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-2-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化四硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己基]乙基化三硫；雙-2-[4-(3-三乙氧基矽烷基-1-硫雜丙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己基]乙基化二硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)苯基]乙基化四硫；雙-2-[4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5-三硫雜壬基)萘基]乙基化四硫；雙-2-[4-(4-二乙氧基甲基矽烷基-2-硫雜丁基)-3-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)苯基]乙基化三硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環庚基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環辛基]乙基化二硫；雙-2-[4-(4-三乙氧基矽烷

基-2-硫雜乙基)-3-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環十二碳基]乙基化二硫；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(9-三乙氧基矽烷基-3,4,5,6-四硫雜壬基)環己烷；4-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,2-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；2-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-1,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷；1-(6-三乙氧基矽烷基-3-硫雜己基)-2,4-雙-(7-三乙氧基矽烷基-3,4-二硫雜庚基)環己烷，及其混合。

62.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該矽烷化環狀核心多硫化物存在於橡膠組成物中之總量係 0.05 至 25 重量份/百重量份橡膠。

63.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該矽烷化環狀核心多硫化物存在於橡膠組成物中之總量係 1 至 10 重量份/百重量份橡膠。

64.如申請專利範圍第 46 項之橡膠組成物，其中該無機填料係 5 至 100 重量份/百重量份橡膠。

65.如申請專利範圍第 63 項之橡膠組成物，其中該無機填料係 25 至 80 重量份/百重量份橡膠。

圖 1

