

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95134567

※ 申請日期： 95.9.19

※IPC 分類： C08L 1/00
C08K 5/54, 5/58
B60C 1/00

一、發明名稱：(中文/英文)

具有改良加工性能之填充橡膠化合物

Filled rubber compounds with improved processability

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 米契爾 葛斯特 / GERSTER, MICHÈLE

2. 蓋瑞特 納柏羅屈 / KNOBLOCH, GERRIT

3. 派瑞 羅塔-葛瑞茲歐西 / ROTA-GRAZIOSI, PIERRE

4. 法蘭塞西寇 弗索 / FUSO, FRANCESCO

國 籍：(中文/英文)

1. 瑞士 / Switzerland

2. 德國 / Germany

3.法國 / France

4.義大利 / Italy

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利、 2005.09.21、 05108706.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

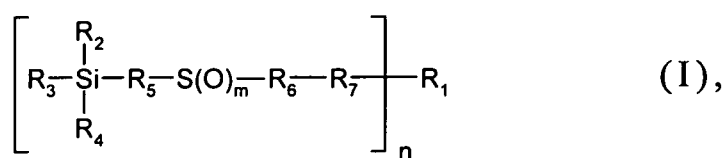
☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明說明一種製造具有改良加工性能之填充橡膠化合物之方法，其包含在單一步驟中混合

- a) 橡膠，
- b) 白色強化填充劑，及
- c) 式 I 之偶合劑

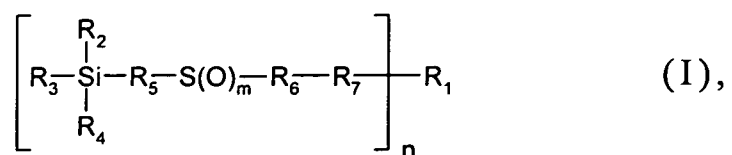


其中通用符號如申請專利範圍第 1 項所定義，或式 I 化合物之寡聚合水解產物。

六、英文發明摘要：

The invention describes a process for the manufacture of a filled rubber compound with improved processability which comprises mixing in one-step

- a) a rubber,
- b) a white reinforcing filler, and
- c) a coupling agent of the formula I



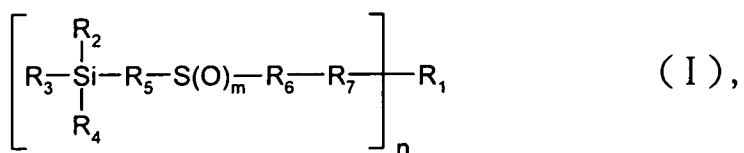
wherein the general symbols are as defined in claim 1, or an oligomeric hydrolysis product of the compound of the formula I.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 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：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製造具有改良加工性能(降低孟納(Mooney)黏度)之填充橡膠化合物之方法，其包含在單步驟中混合(a)橡膠、(b)白色強化填充劑及(c)作為偶合劑之至少一種硫代矽烷或其寡聚合水解產物；關於新穎亞碲或碲偶合劑；及關於含有易受氧化、熱、動力或以光-及/或臭氧-誘發之降解影響的彈性體(例如橡膠)、白色強化填充劑及新穎亞碲或碲偶合劑之組成物。橡膠組成物特別有用於車輛輪胎中的胎面應用。

【先前技術】

輪胎工業在九十年代末期經歷了里程碑發展，由歐洲的輪胎製造商米其林(Michelin)發現有益於使用二氧化矽作為在胎面輪胎中的白色強化填充劑[參見例如 U.S. 5,227,425]。事實上，具有以二氧化矽填充之胎面調配物之輪胎提供超越那些以慣用的碳黑填充劑為主之輪胎的性能優勢。彼等也顯示改良在滾動阻力(減低燃料消耗)與磨損阻力相對於濕抓著性(改良在濕路面上的駕駛安全性)之間的平衡。

因為沉澱之二氧化矽的粒子表面具有親水性矽氫氧基團，其經由氫鍵造成強的填充劑-填充劑之交互作用，所以彼等對單極性橡膠基質之親和性受到限制及彼等在橡膠化合物中的分散性遠比碳黑更差。為了改良二氧化矽在橡膠中的相容性及確保其在聚合物基質內好的分散性，並改良

強化效應，故有必要使用偶合劑。

在橡膠工業中所使用的以矽烷為主之偶合劑經常為二官能性有機矽烷，如雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物(TESPT；或來自 Degussa 之 Si 69)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物(TESPD；或來自 Degussa 之 Si 75)。典型地使用這些雙-有機矽烷增強二氧化矽的橡膠強化特徵，其係藉由與二氧化矽表面及橡膠彈性體分子二者反應。這些系統的關鍵部分維持控制這兩種反應在希望時及不優先發生。事實上熟知具有其熱敏感性四硫化物部分之 TESPT 為易燒焦化合物，如果未應用完全受控制之複雜的多步驟混合方法時，則該化合物可誘發過早硫化(預燒焦)。但是在較高的混合溫度下或在較低溫度之較長的時間下，以在矽烷中具有更穩定的兩個硫原子橋的 TESPd 也傾向在化合期間發生與橡膠過早交聯。矽烷-橡膠反應的過早硬化反應效應不為橡膠加工所希望，但是以最新技藝之偶合劑完全不可能避免。因此需要發展具有較高的加工安全性之偶合劑，所以可將不利的多步驟混合法簡化及減少所施予之混合次數或較少的混合動作。

U.S.6,414,061 揭示保護之巰基矽烷作為在以無機物填充之彈性體組成物中的偶合劑。特別有興趣的是 3-辛醯巰基-1-丙基三乙氧基矽烷(來自 Crompton Osi Specialities 之 NXT 矽烷)。這些化合物顯示出在混合步驟的化合期間減低對聚合物偶合的反應性，但是彼等後續與聚合物的偶合需要是藉由加入適當的去保護劑而觸發。

WO-A-2005/059022 揭示在橡膠中用於二氧化矽之偶合劑。將這些偶合劑在多步驟法中加入橡膠及二氧化矽中。

卓越的橡膠化合物加工性能為實現為了擴大用於混合橡膠化合物成分之加工窗口的備受探索的因數。

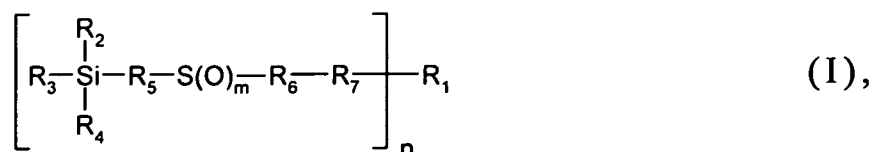
因此會希望藉由使用具有較大的加工窗口安全性的偶合劑而提供具有好的加工性能之以二氧化矽填充之橡膠組成物，該偶合劑在化合期間維持對聚合物基質的惰性，所以可施予較少的混合動作、較高的加工溫度或減少混合次數。這會造成主要的成本節省的機會及減低生產量限制。

目前頃發現以硫代矽烷或其寡聚合水解產物的特殊基團特別適合作為確保白色強化填充劑與橡膠在單一步驟中偶合的偶合劑。可將這些具有擴大之加工窗口及高的熱穩定性之偶合劑在單一步驟法中及/或在較高的溫度下混合，其有利於幫助縮短加工時間及/或降低 VOC 散發，而不與橡膠有不希望的過早偶合現象。

【發明內容】

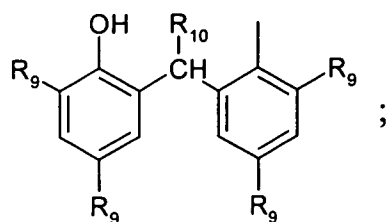
本發明因此提供一種製造具有改良加工性能之填充橡膠化合物之方法，其包含在單一步驟中混合

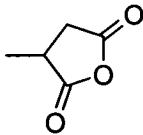
- a)橡膠，
- b)白色強化填充劑，及
- c)式 I 之偶合劑



其中當 n 為 1 時，則

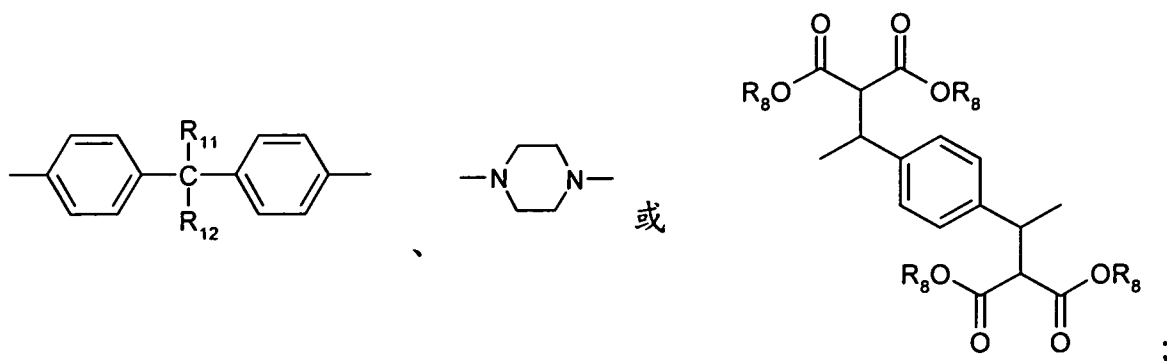
R_1 為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 $M^{+} \cdot O_3S$ -取代之 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_{12} 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基、 $-R_5 - \begin{array}{c} R_2 \\ | \\ Si \\ | \\ R_4 \end{array} - R_3$ 或



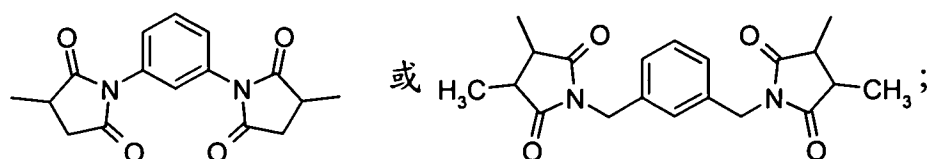
或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-CN$ 、 $-SOR_8$ 、 $-SO_2R_8$ 、 $-NO_2$ 或 $-COR_8$ ；或當 R_6 及 R_7 二者為直鍵時，則 R_1 為 ；

當 n 為 2 時，則

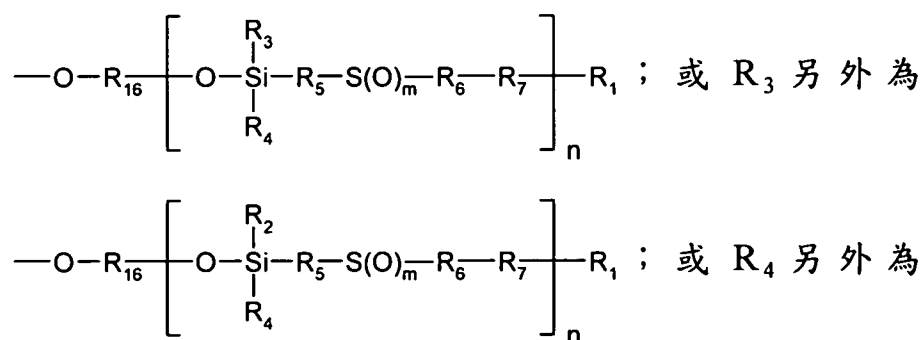
R_1 為 C_1 - C_{25} 伸烷基、以 C_1 - C_4 烷基取代之 C_1 - C_{25} 伸烷基、以 C_1 - C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2 - C_{25} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2 - C_{25} 伸烷基、

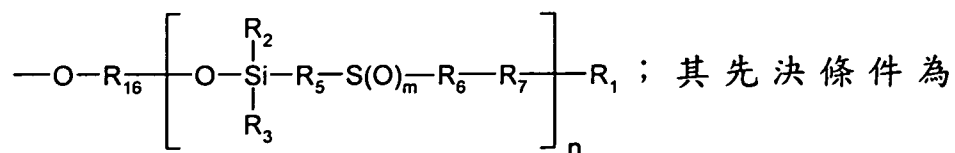


或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_9 苯烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{25} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_2 - C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；或 R_2 、 R_3 及 R_4 中至少二個為 $-O-R_{15}-O-$ ；或 R_2 另外為





R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{25} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_2 - C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1 - C_{25} 伸烷基、 C_5 - C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1 - C_{25} 伸烷基、或以 C_1 - C_{25} 烷基取代之 C_1 - C_{25} 伸烷基、 C_2 - C_{25} 烷氧羰基、 C_3 - C_{25} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、 C_2 - C_{25} 炔基、 C_7 - C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1 - C_5 烷基；

R_{10} 為氫或 C_1 - C_4 烷基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5 - C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1 - C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1 - C_{12} 烷基；

R_{15} 為 C_1-C_{25} 伸烷基或以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基；

R_{16} 為 C_1-C_{25} 伸烷基或以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

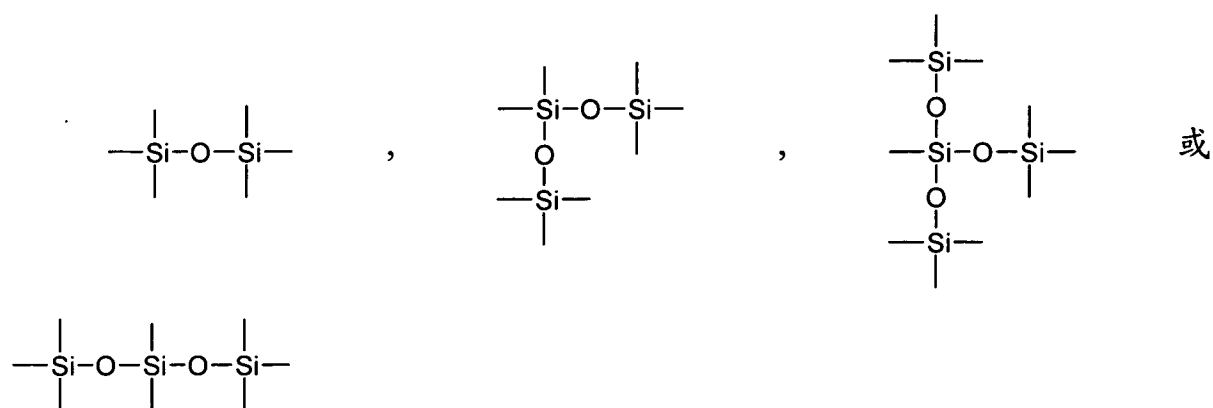
m 為 0、1 或 2；及

n 為 1 或 2；或式 I 化合物之寡聚合水解產物。

式 I 化合物之寡聚合水解產物為那些其中在矽原子上的基團 (R_2 、 R_3 或 R_4) 中至少一個被 OH 基團置換之產物。

接著 $-\text{Si}-\text{OH}$ 基團可輕易與例如另一 $-\text{Si}-\text{Oalkyl}$ 烷基基團縮

合，形成寡聚合化合物。這些縮合物或寡聚合產物因此為例如



具有多達 25 個碳原子之烷基為支鏈或非支鏈基，如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基丁基、正戊基、異戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、

十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基或二十烷基。

以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 $M^+ \cdot O_3S$ -取代之 C_1 - C_{25} 烷基為支鏈或非支鏈基，如呋喃甲基、呋喃乙基、呋喃丙基、2,4-二呋喃己基、N-嗎啉乙基、N-嗎啉丁基、N-嗎啉己基、3-二甲胺基丙基、4-二甲胺基丁基、5-二甲胺基戊基、6-二甲胺基己基、三甲基銨丙基或磺氧丙基鉀。

以氧間斷之 C_2 - C_{18} 烷基為例如 $CH_3-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2CH_2-$ 或 $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2CH_2-$ 。

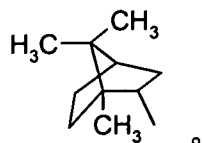
具有 2 至 25 個碳原子之烯基為支鏈或非支鏈基，如例如乙烯基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正-2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、正-2-辛烯基、正-2-十二烯基、異十二烯基、油烯基、正-2-十八烯基或正-4-十八烯基。

經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基(其較佳地包括從 1 至 3 個烷基，尤其為 1 或 2 個)為例如鄰-、間-或對-甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2-甲基-6-乙苯基、4-第三丁基苯基、2-乙苯基或 2,6-二乙苯基。

C_7 - C_{12} 苯氧基烷基為例如苯氧基甲基、苯氧基乙基、苯氧基丙基、苯氧基丁基、苯氧基戊基或苯氧基己基。

C_7-C_8 雙伸環烷基為例如雙環伸庚基或雙環伸辛基。

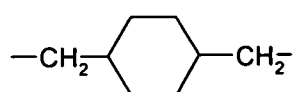
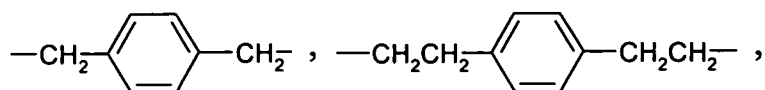
經 C_1-C_4 烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基為例如



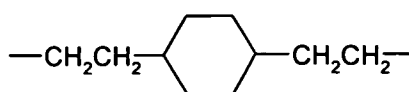
C_1-C_{25} 伸烷基或以含有較佳地從 1 至 3 個支鏈或非支鏈烷基(尤其為 1 或 2 個)之 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基為支鏈或非支鏈基，例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、十亞甲基、十二亞甲基、十八亞甲基、1-甲基伸乙基或 2-甲基伸乙基。

以 C_1-C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基為例如 $-CH_2CH_2-O-CH_2C(CH_3)_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 。

以氧、硫、伸苯基或伸環己基間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基為例 如 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2-$ 、 $-CH_2-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2C(CH_3)_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、



或



C_5-C_{12} 環烷基為例如環戊基、環己基、環庚基或環辛基。優先選擇為環己基。

C_7-C_9 苯烷基為例如苯甲基、 α -甲基苯甲基、 α, α -二甲基苯甲基或 2-苯乙基。

具有多達 25 個碳原子之烷氧基為支鏈或非支鏈基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、戊氧基、異戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基、十六烷氧基或十八烷氧基。

以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基為例如 $CH_3-O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2CH_2O-$ 、 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2CH_2O-$ 或 $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2CH_2O-$ 。

C_5-C_{12} 環烷氧基為例如環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、環壬氧基、環癸氧基、環十一烷氧基或環十二烷氧基。優先選擇為環己氧基。

含有從 2 至 25 個碳原子之烯氧基為支鏈或非支鏈基，例如乙烯氧基、丙烯氧基、2-丁烯氧基、3-丁烯氧基、異丁烯氧基、正-2,4-戊二烯氧基、3-甲基-2-丁烯氧基、正-2-辛烯氧基、正-2-十二烯氧基、異十二烯氧基、油烯氧基、正-2-十八烯氧基或正-4-十八烯氧基。

經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基(其較佳地包括從 1 至 3 個烷基，尤其為 1 或 2 個)為例如鄰-、間-或對-甲基苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、

2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、2-甲基-6-乙基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、2-乙基苯氧基或2,6-二乙基苯氧基。

C_7 - C_9 苯基烷氧基為例如苯甲氧基、 α -甲基苯甲氧基、 α, α -二甲基苯甲氧基或2-苯基乙氧基。

鹵素為例如氯、溴或碘。優先選擇為氯。

含有從2至25個碳原子之烷醯氧基為支鏈或非支鏈基，例如乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、庚醯氧基、辛醯氧基、壬醯氧基、癸醯氧基、十一烷醯氧基、十二烷醯氧基、十三烷醯氧基、十四烷醯氧基、十五烷醯氧基、十六烷醯氧基、十七烷醯氧基、十八烷醯氧基、二十烷醯氧基或二十二烷醯氧基。

經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基(其較佳地包括從1至3個烷基，尤其為1或2個)為例如鄰-、間-或對-甲基苯甲醯氧基、2,3-二甲基苯甲醯氧基、2,4-二甲基苯甲醯氧基、2,5-二甲基苯甲醯氧基、2,6-二甲基苯甲醯氧基、3,4-二甲基苯甲醯氧基、3,5-二甲基苯甲醯氧基、2-甲基-6-乙基苯甲醯氧基、4-第三丁基苯甲醯氧基、2-乙基苯甲醯氧基或2,6-二乙基苯甲醯氧基。

經 C_1 - C_4 烷基取代之伸苯基(其較佳地包括從1至3個烷基，尤其為1或2個)為例如2-甲基伸苯基、2-乙基伸苯基、2-丙基伸苯基、2-丁基伸苯基、2,6-二甲基伸苯基、2,5-二甲基伸苯基或2,3-二甲基伸苯基。

以 C_1 - C_{25} 烷基、 C_2 - C_{25} 烷氧羰基、 C_3 - C_{25} 烷氧基羰烷

基或苯基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基為支鏈或非支鏈基，例如 - $CH_2(COOCH_3)-$ 、- $CH_2(CH_2COOCH_3)-$ 、- $CH_2(COOCH_2CH_3)-$ 、- $CH_2(CH_2COOCH_2CH_3)-$ 、2-甲基伸乙基或 2-苯基伸乙基。

具有 2 至 25 個碳原子之炔基為支鏈或非支鏈基，如例如乙炔基、炔丙基、2-丁炔基、3-丁炔基、異丁炔基、正-2,4-戊二炔基、3-甲基-2-丁炔基、正-2-辛炔基、正-2-十二炔基、異十二炔基、正-2-十八炔基或正-4-十八炔基。

C_5-C_{12} 伸環烷基為例如伸環戊基、伸環己基、伸環庚基、伸環辛基、伸環壬基、伸環癸基、伸環十一烷基或伸環十二烷基。以環伸己基較佳。

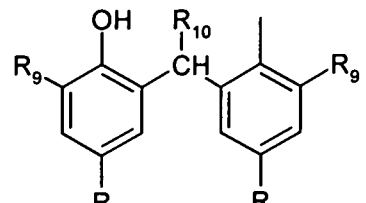
以 C_1-C_4 烷基取代之 C_5-C_8 環亞烷基環(其較佳地包括從 1 至 3 個支鏈或非支鏈烷基，尤其為 1 或 2 個)為例如環亞戊基、甲基環亞戊基、二甲基環亞戊基、環亞己基、甲基環亞己基、二甲基環亞己基、三甲基環亞己基、第三丁基環亞己基、環亞庚基或環亞辛基。優先選擇為環亞己基及第三丁基環亞己基。

【實施方式】

有興趣的是含有至少一種式 I 化合物作為組份(c)之組成物，其中

當 n 為 1 時，則

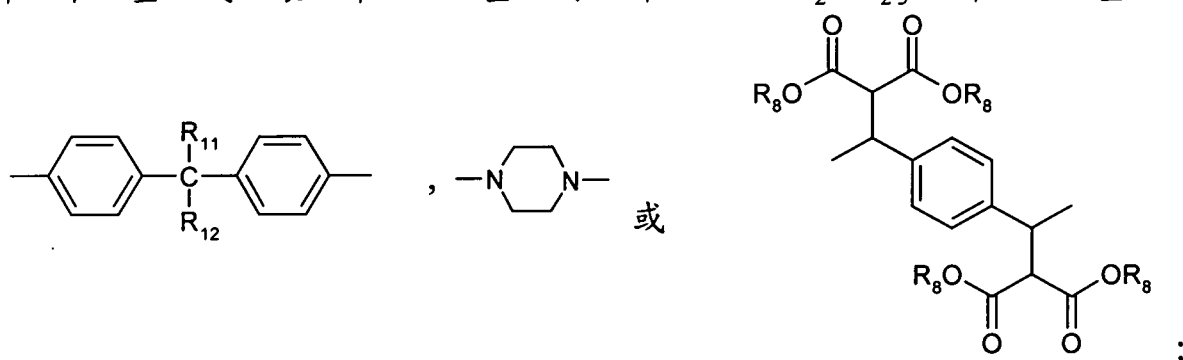
R_1 為氫、 C_1-C_{25} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1-C_4 二烷基胺基、 C_1-C_4 三烷基銨或 M^+O_3S- 取代之 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基、 C_7-C_{12} 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1-C_4

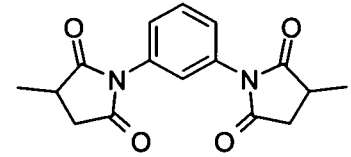
烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基； $-\text{R}_5-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)-$ 或  ;

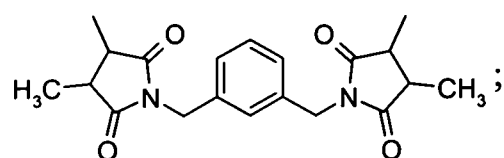
或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SOR}_8$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_8$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{COR}_8$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為  或



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基、 C_7-C_9 苯烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯基烷氧基、鹵素、

C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯基烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_5-C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1-C_{25} 伸烷基、或以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_2-C_{25} 烷氧羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、 C_2-C_{25} 炔基、 C_7-C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1-C_5 烷基；

R_{10} 為氫或 C_1-C_4 烷基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5-C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1-C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

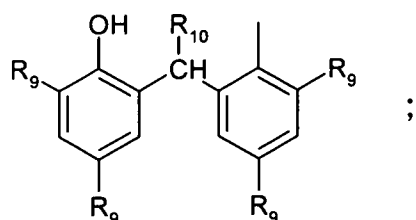
m 為 0、1 或 2；及

n 為 1 或 2；或式 I 化合物之寡聚合水解產物。

有興趣的組成物包含至少一種式 I 化合物作為組份 (c)，其中

當 n 為 1 時，則

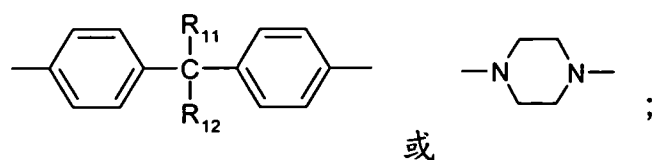
R_1 為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_{18} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_8 環烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_{10} 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基、 $-R_5-\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{R_4}{|}}{Si}}-R_3$ 或



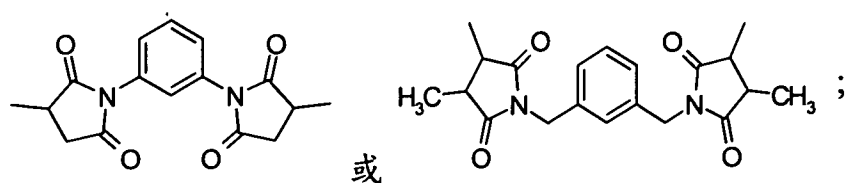
或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-CN$ 、 $-SOR_8$ 、 $-SO_2R_8$ 、 $-NO_2$ 或 $-COR_8$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1 - C_{18} 伸烷基、以 C_1 - C_4 烷基取代之 C_1 - C_{18} 伸烷基、以 C_1 - C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2 - C_{18} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2 - C_{18} 伸烷基、



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_{18} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_8 環烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_9 苯烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_8 環烷氧基、 C_2 - C_{18} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯基烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{18} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_{18} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_8 環烷氧基、 C_2 - C_{18} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯基烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{18} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1 - C_{18} 伸烷基、 C_5 - C_8 伸環烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1 - C_{18} 伸烷基、或以 C_1 - C_{18} 烷基取代之 C_1 - C_{18} 伸烷基、 C_2 - C_{18} 烷氧羰基、 C_3 - C_{18} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1 - C_{18} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_8 環烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_7 - C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1 - C_5 烷基；

R_{10} 為氫或甲基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1 - C_8 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5 - C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1 - C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1 - C_8 烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

m 為 0、1 或 2；及

n 為 1 或 2。

較佳的組成物包含至少一種式 I 化合物作為組份(c)，其中 R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基，其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基。

也優先選擇為含有至少一種式 I 化合物作為組份(c)之組成物，其中 R_5 為 C_2 - C_4 伸烷基。

特別優先選擇為含有至少一種式 I 化合物作為組份(c)之組成物，其中

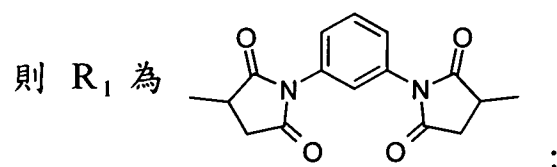
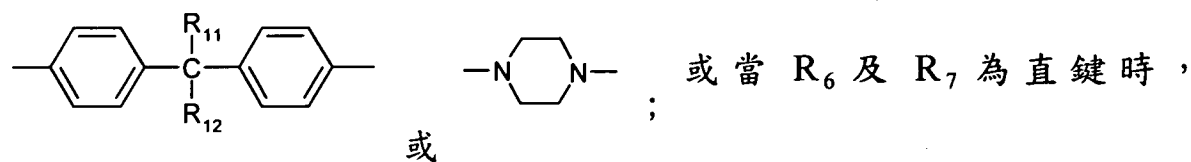
當 n 為 1 時，則

R_1 為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S- 取代之 C_1 - C_{12} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{12} 烷基、環己基、 C_4 - C_{12} 烯基、苯基、 C_7 - C_{10} 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基、

$$-R_5-\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{R_4}{|}}{Si}}-R_3$$
；或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-CN$ 、 $-SOR_8$ 或 $-SO_2R_8$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2-C_{12} 伸烷基、以甲基取代之 C_2-C_{12} 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C_2-C_{12} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_4-C_{12} 伸烷基、



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1-C_8 烷基、以氧間斷之 C_4-C_8 烷基、環己基、 C_2-C_{12} 烯基、苯甲基、 C_1-C_8 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_8 烷氧基、環己氧基、 C_2-C_{12} 烯氧基、苯氧基、苯甲氧基、氯基、溴基、 C_2-C_8 烷醯氧基或苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_8 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_8 烷氧基、環己氧基、 C_2-C_{12} 烯氧基、苯氧基、苯甲氧基、氯基、溴基、 C_2-C_8 烷醯氧基或苯甲醯氧基；

R_5 為 C_2-C_8 伸烷基、環伸己基或伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1-C_8 伸烷基、或以 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_8 伸烷基、 C_2-C_8 烷氧羰基、 C_3-C_8 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{12} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{12} 烷基、環己基、 C_2-C_{12} 烯基、 C_2-C_{12} 炔基、苯甲基或苯基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1-C_8 烷基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成環亞己基環，其未被取代或被從 1 至 3 個甲基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_4 烷基；

M 為鈉或鉀；

m 為 0 或 1；及

n 為 1 或 2。

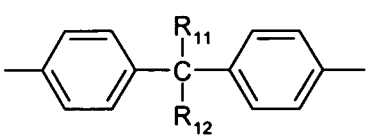
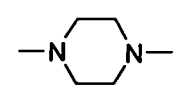
有興趣的是含有至少一種式 I 化合物作為組份(c)之組成物，其中

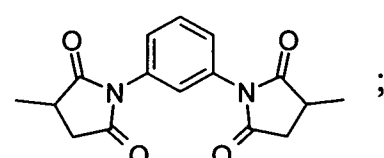
當 n 為 1 時，則

R_1 為氫、 C_1-C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1-C_4 二烷基胺基、 C_1-C_4 三烷基銨或 M^+O_3S- 取代之 C_1-C_8 烷基、以氧間斷之 C_2-C_8 烷基、環己基、 C_4-C_{10} 烯基、苯基、 C_7-C_{10} 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基、

$$-R_5-\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{R_4}{|}}{\text{Si}}}-R_3$$
 ；或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-CN$ 、 $-SOR_8$ 或 $-SO_2R_8$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2-C_8 伸烷基、以甲基取代之 C_2-C_8 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C_2-C_{10} 伸烷基、以氧或硫間斷之 C_4-C_{12} 伸烷基、

 或 
 ；或當 R_6 及 R_7

為直鍵時，則 R_1 為 
 ；

R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基、環己基、 C_2 - C_6 烯基、苯甲基、 C_1 - C_4 烷氧基、環己氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、苯氧基、苯甲氧基、氯基、 C_2 - C_4 烷醯氧基或苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基、環己氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、苯氧基、苯甲氧基、氯基、 C_2 - C_4 烷醯氧基或苯甲醯氧基；

R_5 為 C_2 - C_6 伸烷基或伸環己基；

R_6 為直鍵、 C_1 - C_6 伸烷基、或以甲基取代之 C_1 - C_6 伸烷基、 C_2 - C_6 烷氧羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及

n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1 - C_8 烷基或 C_2 - C_{12} 烯基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1 - C_6 烷基；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或甲基；

M 為鈉或鉀；

m 為 0；及

n 為 1 或 2。

也有興趣的是含有至少一種式 I 化合物作為組份(c)之組成物，其中

當 n 為 1 時，則

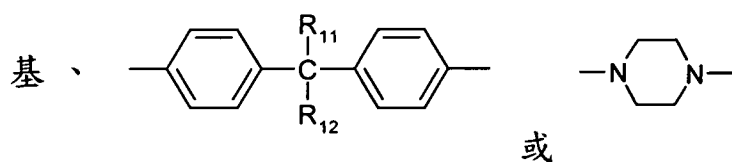
R_1 為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S- 取代之 C_1 - C_4 烷基、以氧間斷之

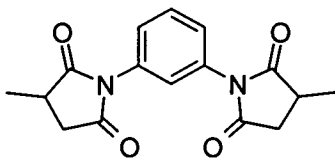
C_2-C_6 烷基、環己基、 C_4-C_{10} 烯基、苯基、 C_7-C_9 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基、

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -R_5-Si-R_3 \\ | \\ R_4 \end{array}$$
；或當 R_7 為直鍵時， R_1 為 $-CN$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2-C_6 伸烷基、以甲基取代之 C_2-C_4 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C_4-C_8 伸烷基、以氧間斷之 C_4-C_8 伸烷基、



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為
；

R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_4 烷氧基；

R_5 為 C_2-C_4 伸烷基；

R_6 為直鍵、 C_1-C_3 伸烷基、或以甲基取代之 C_1-C_3 伸烷基、 C_2-C_3 烷氧羰基、 C_3-C_6 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及

n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1-C_4 烷基；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

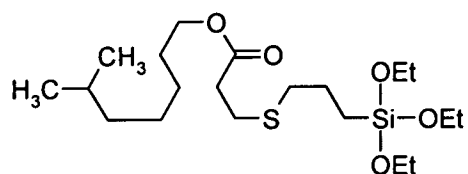
R_{14} 為氫；

M 為鉀；

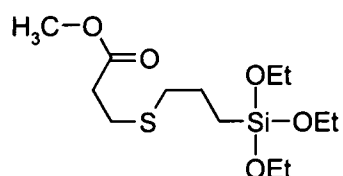
m 為 0；及

n 為 1 或 2；或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物。

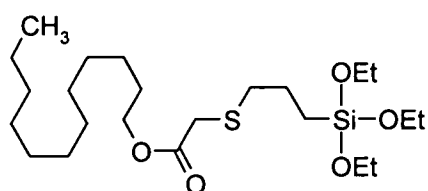
最特別有興趣的是含有化合物 101 至 222 作為組份(c)之組成物。



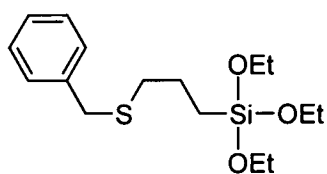
(101)



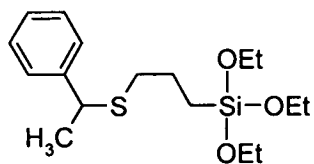
(102)



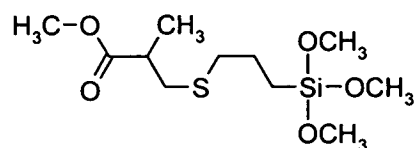
(103)



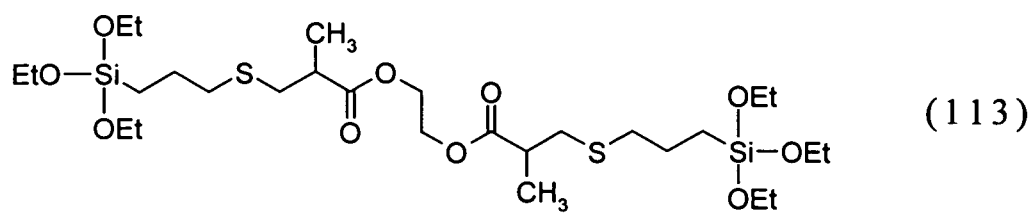
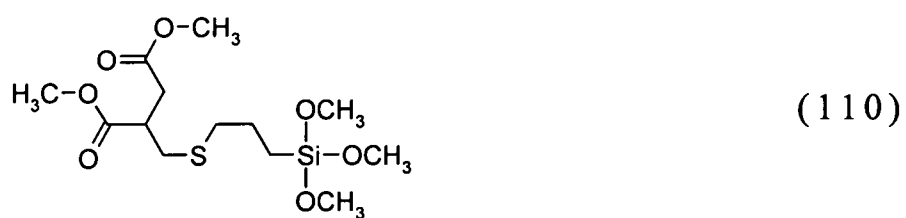
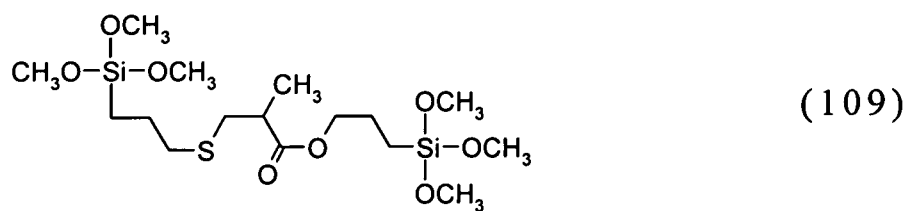
(104)

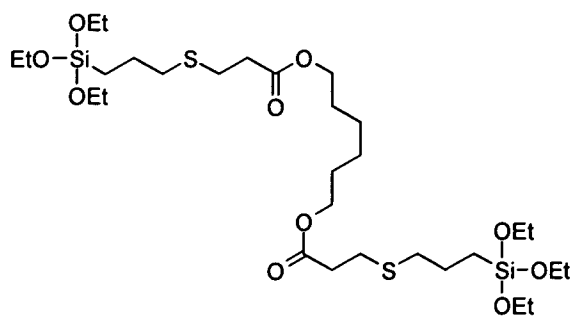


(105)

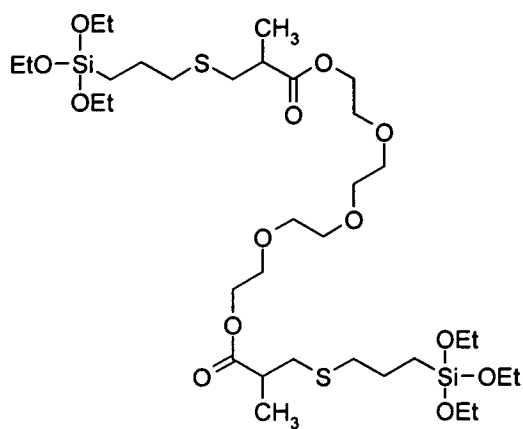


(106)

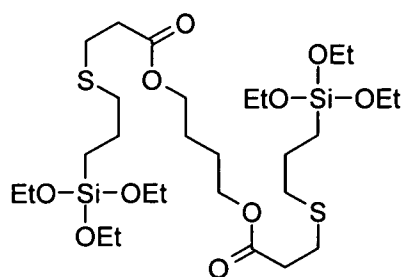




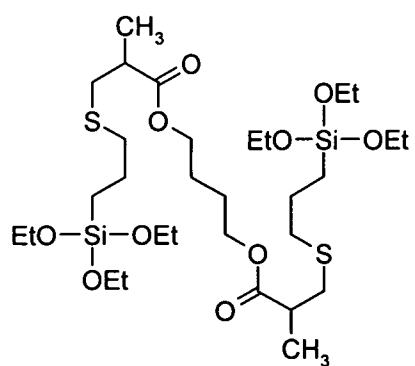
(114)



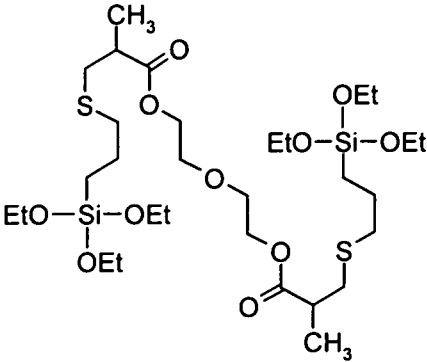
(115)



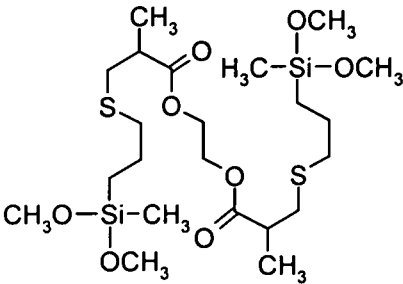
(116)



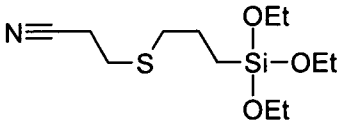
(117)



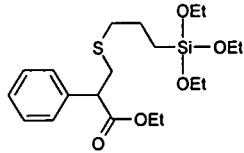
(118)



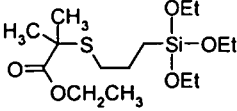
(119)



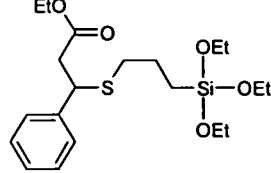
(120)



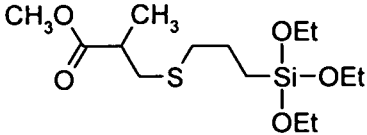
(121)



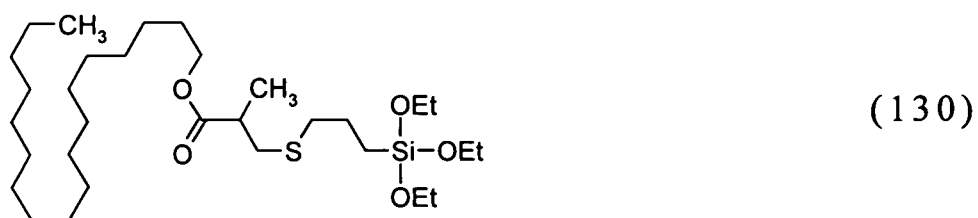
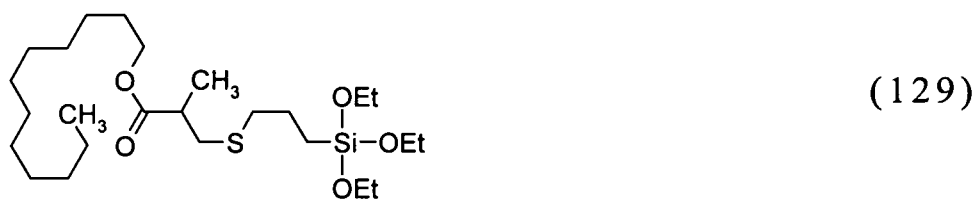
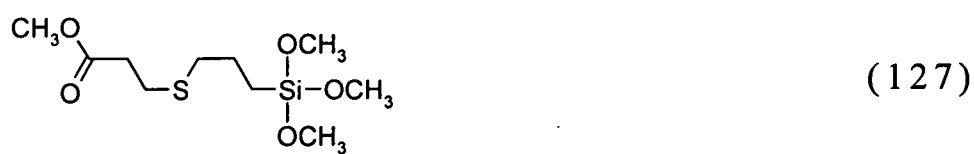
(122)

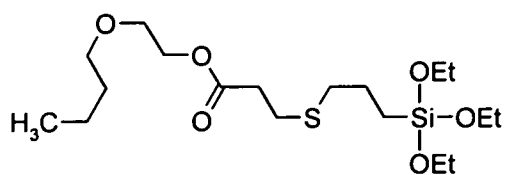


(123)

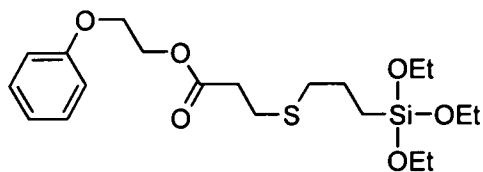


(124)

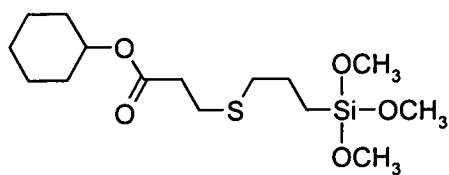




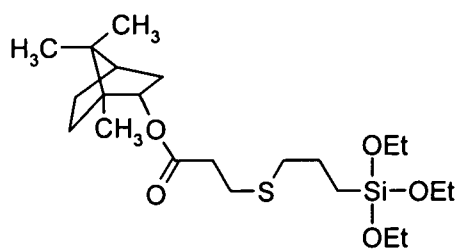
(132)



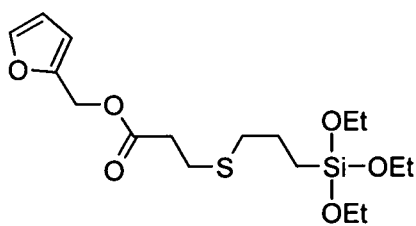
(133)



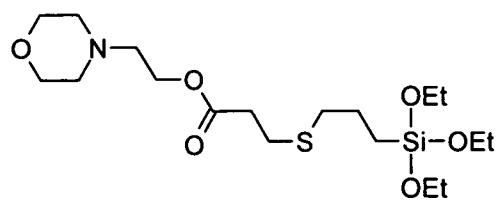
(134)



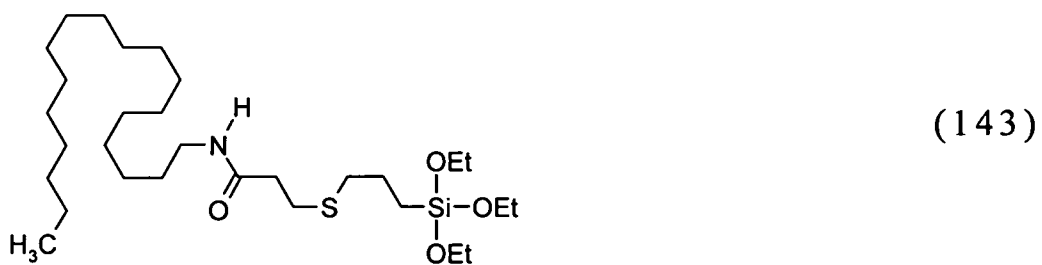
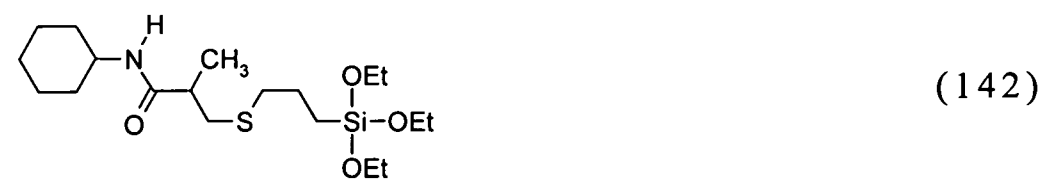
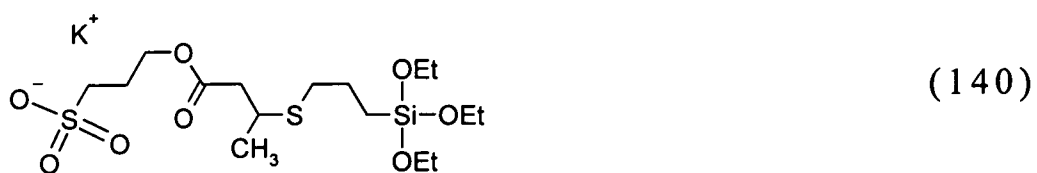
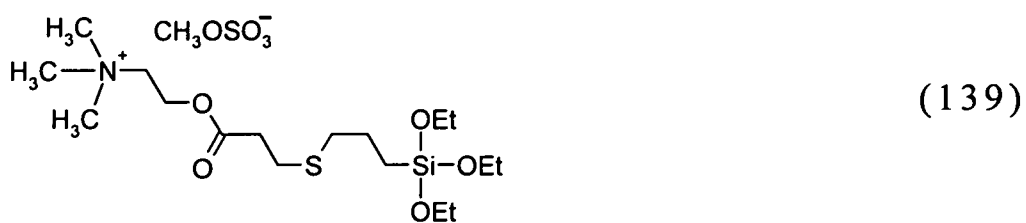
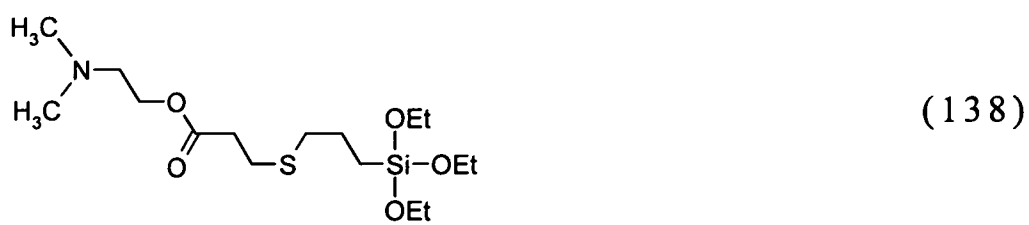
(135)

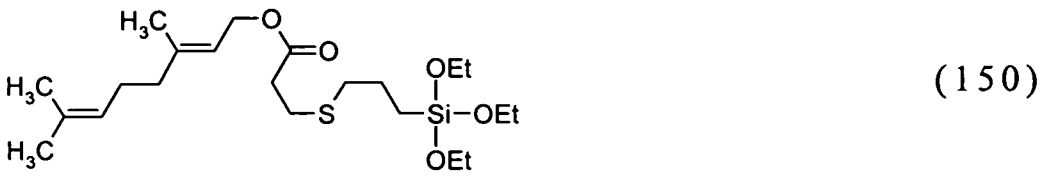
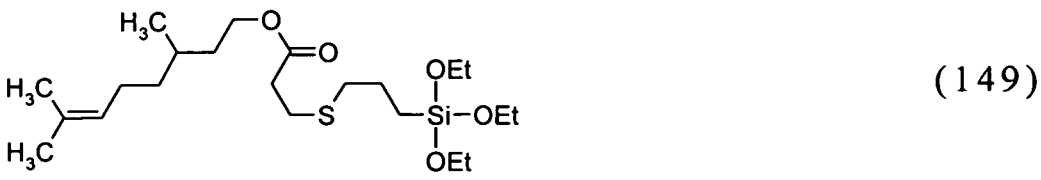
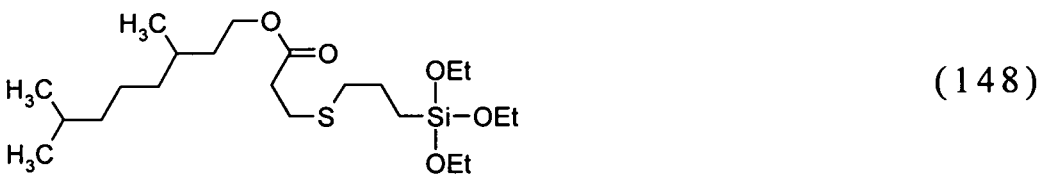
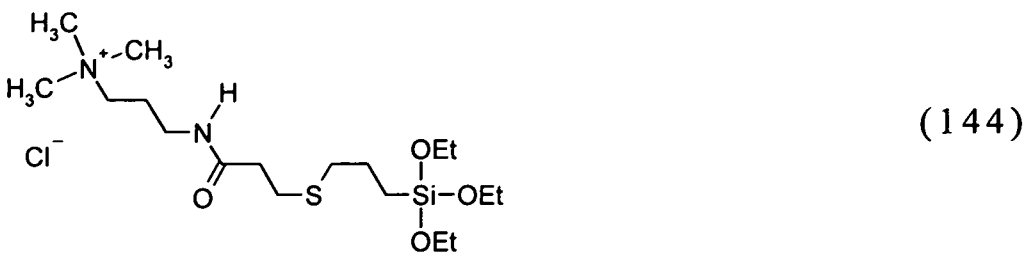


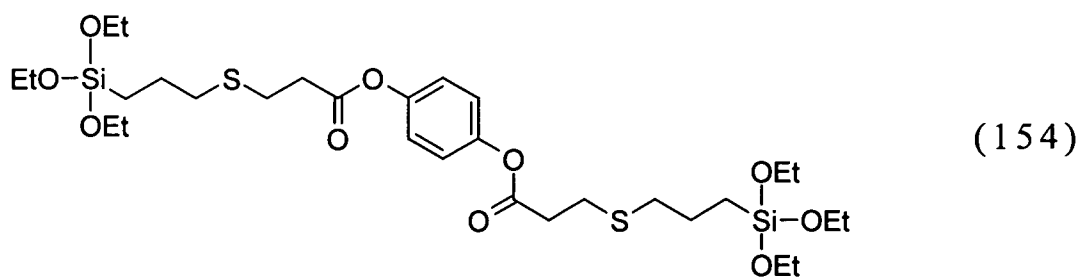
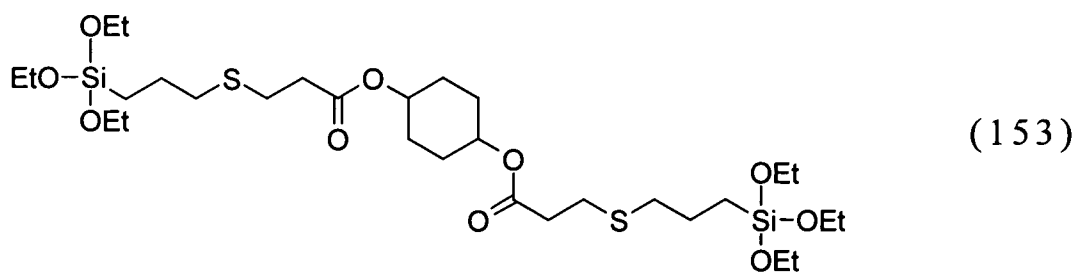
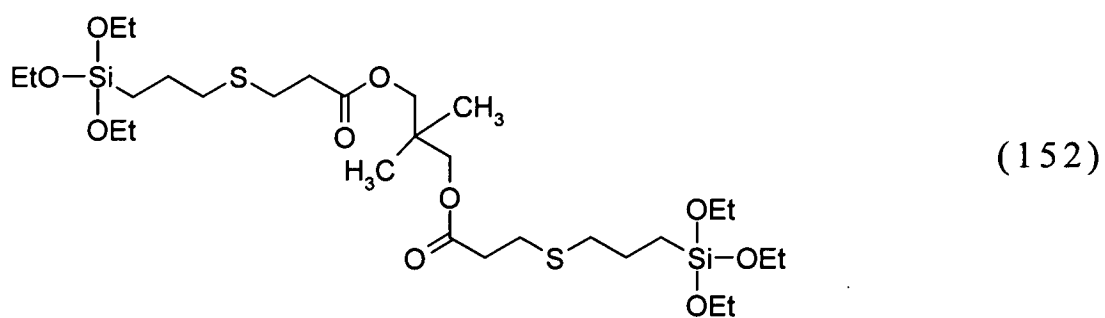
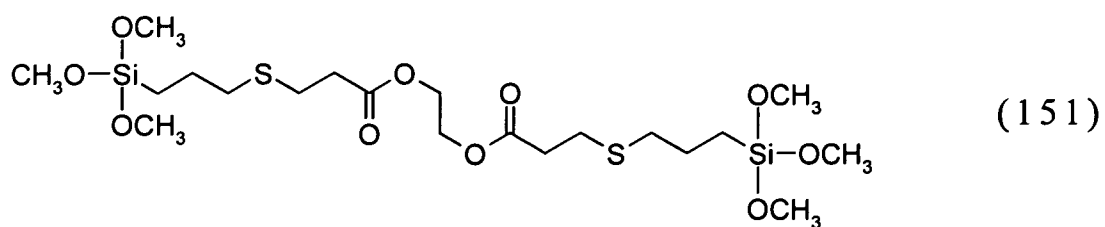
(136)

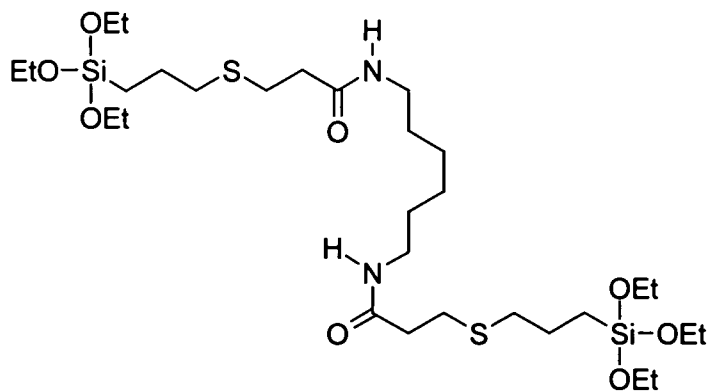
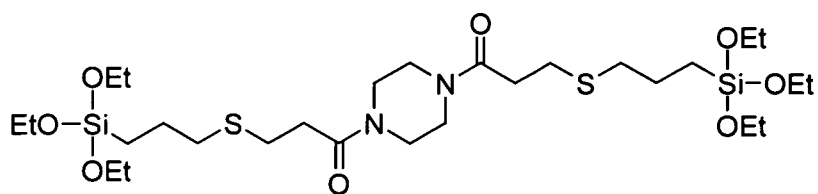
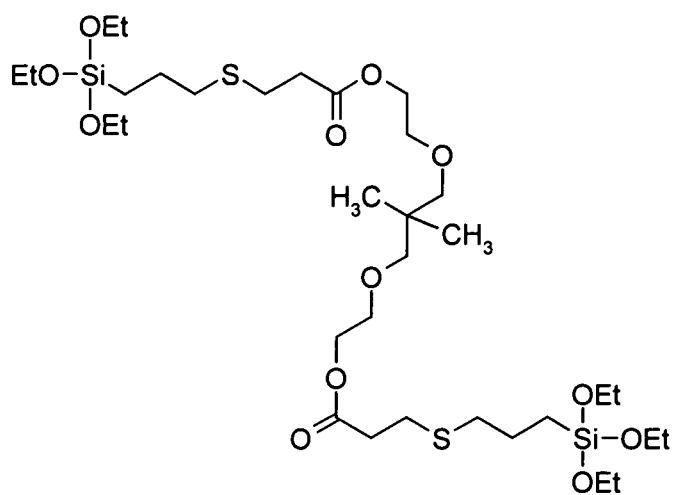
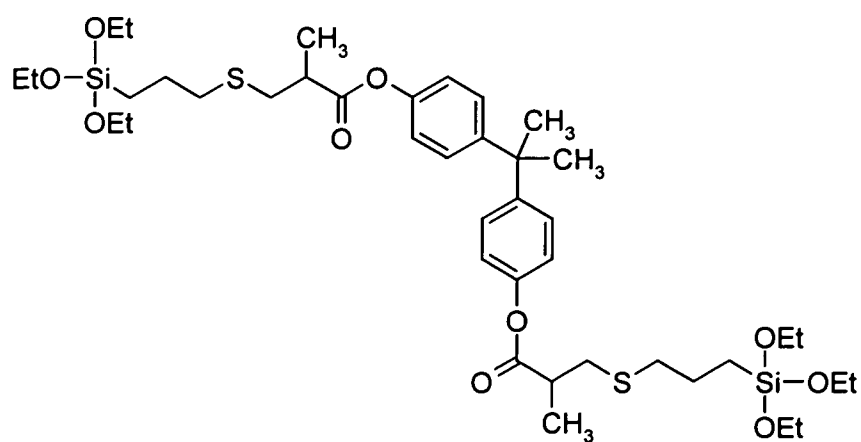


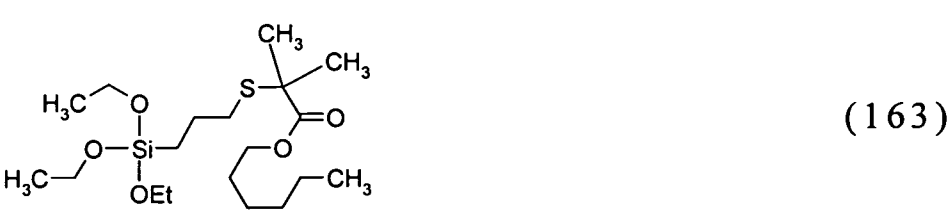
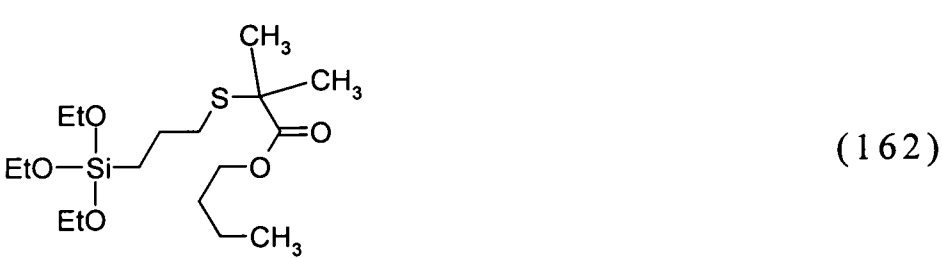
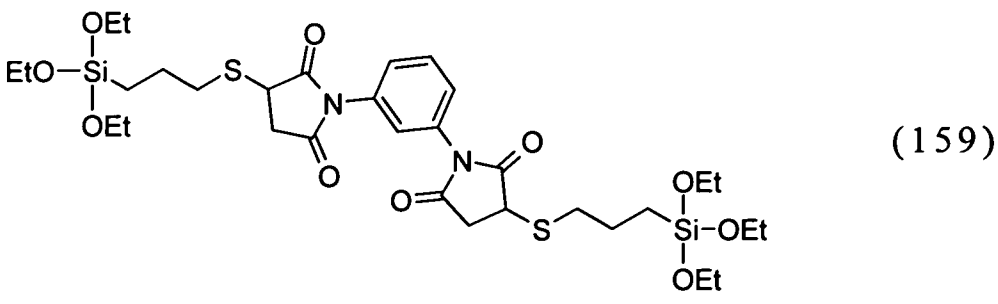
(137)

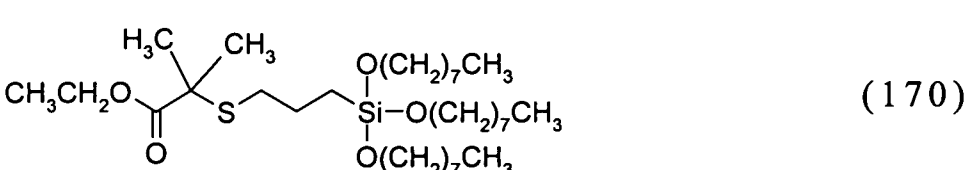
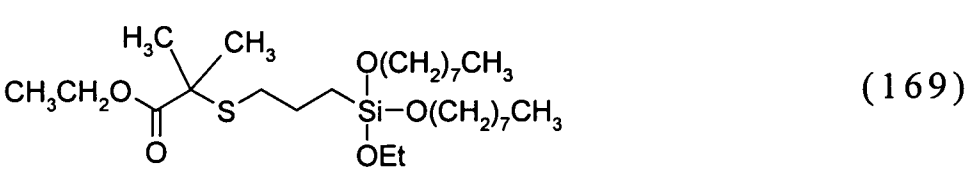
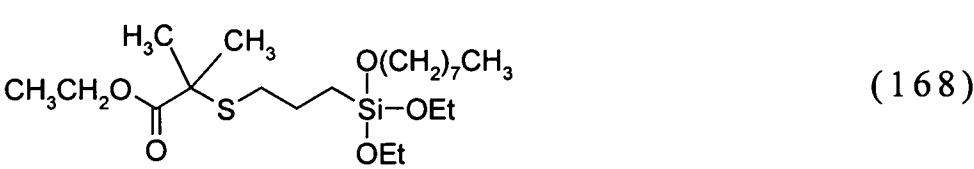
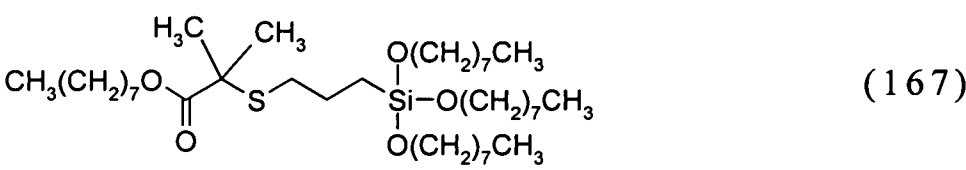
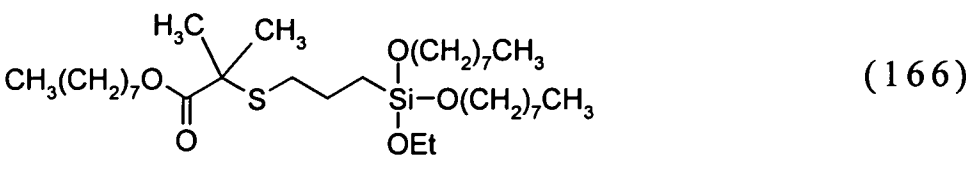
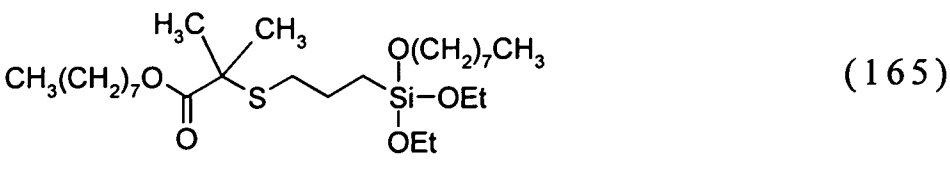


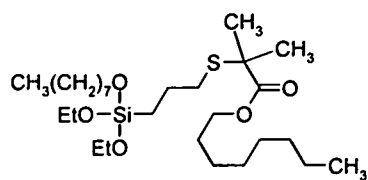




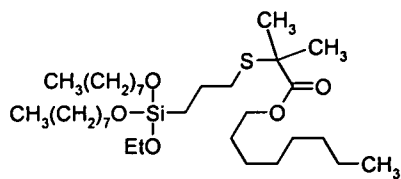




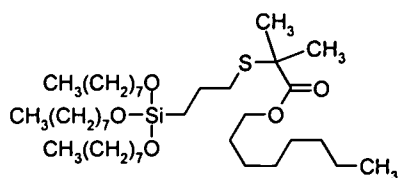




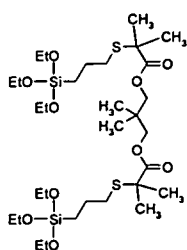
(173)



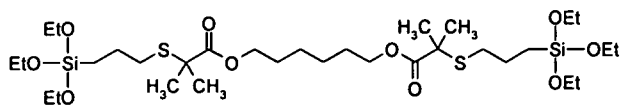
(174)



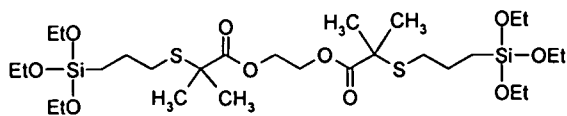
(175)



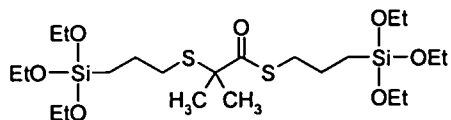
(176)



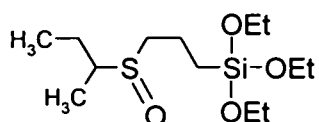
(177)



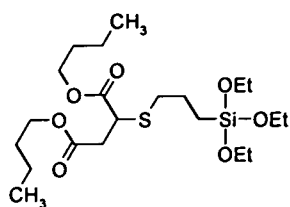
(178)



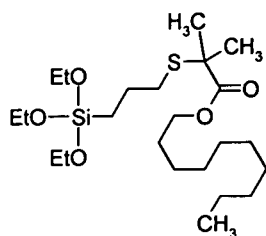
(179)



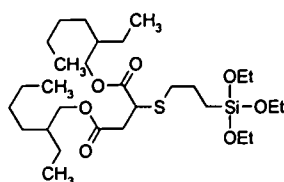
(180)



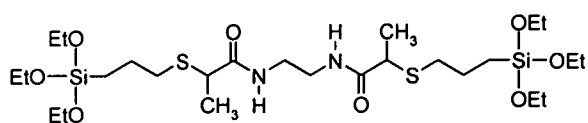
(181)



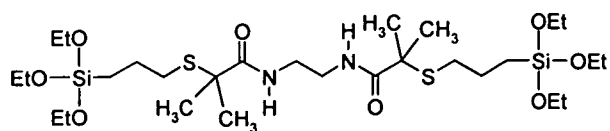
(182)



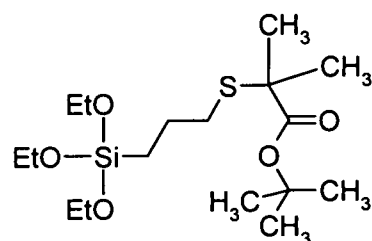
(183)



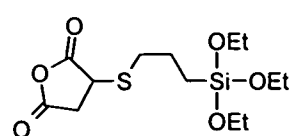
(184)



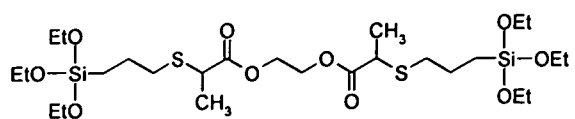
(185)



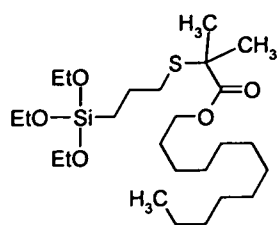
(186)



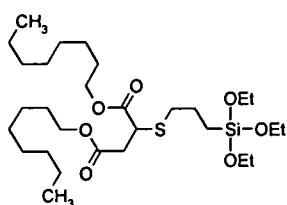
(187)



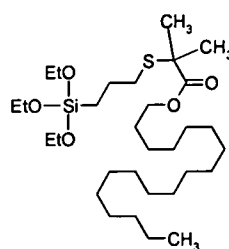
(188)



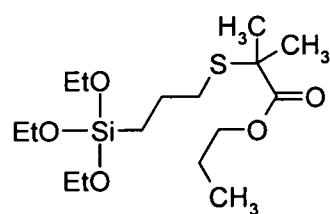
(189)



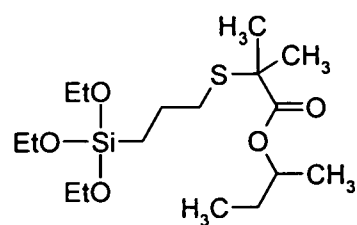
(190)



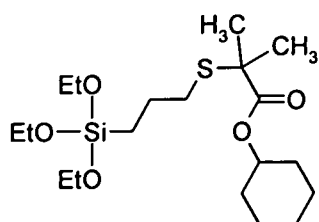
(191)



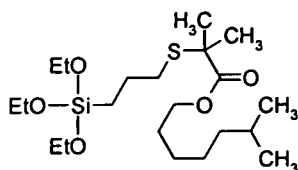
(192)



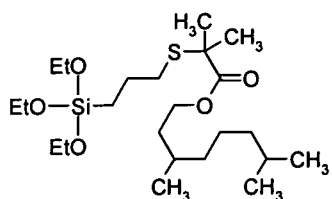
(193)



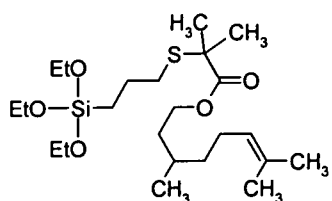
(194)



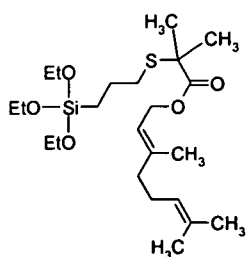
(195)



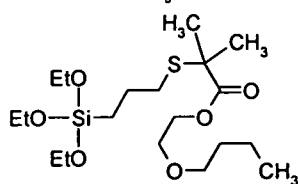
(196)



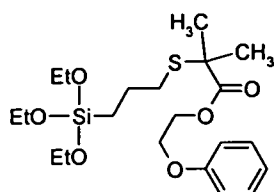
(197)



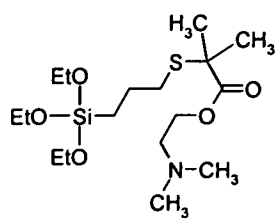
(198)



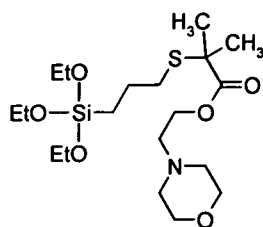
(199)



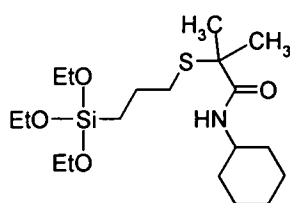
(200)



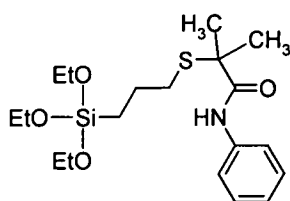
(201)



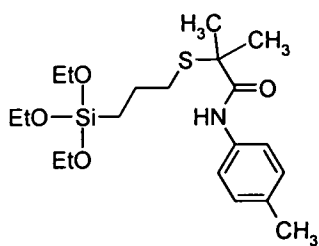
(202)



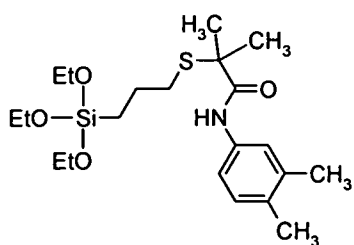
(203)



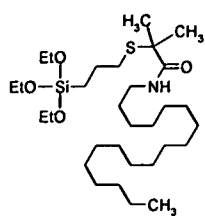
(204)



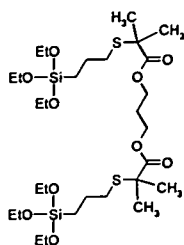
(205)



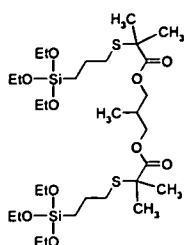
(206)



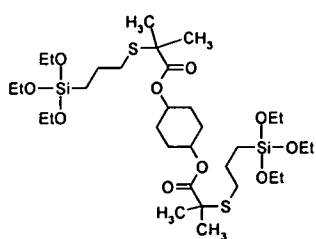
(207)



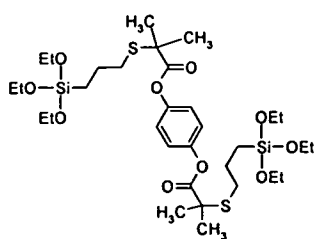
(208)



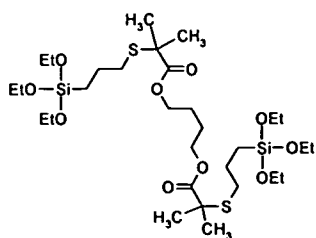
(209)



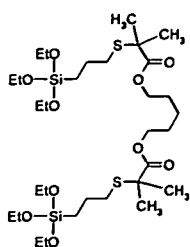
(210)



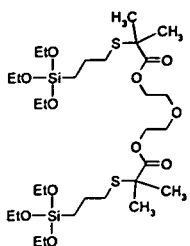
(211)



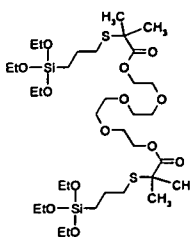
(212)



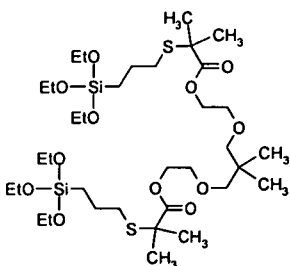
(213)



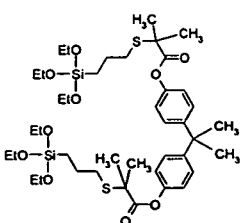
(214)



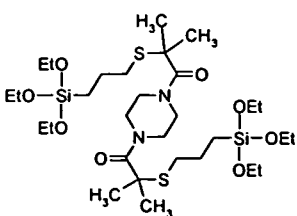
(215)



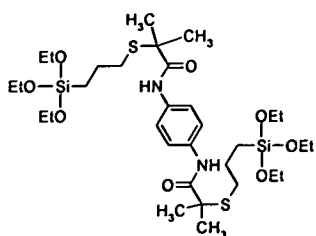
(216)



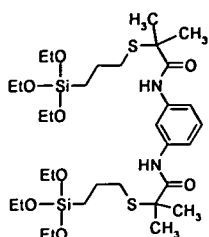
(217)



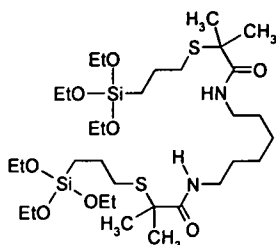
(218)



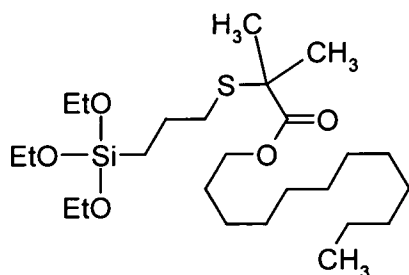
(219)



(220)



(221)



(222)

其中 m 為 0 之式 I 化合物的製備法揭示在例如 WO-A-2005/059022 中。其中 m 為 1(亞碲)或 2(碲)之式 I 化合物的製備法可以本身已知的方式完成，其係藉由例如以氧化劑(如例如過氧化物)氧化硫化物(m 為 0)。亞碲及碲也可在以填充劑化合橡膠的同時當場形成。

本發明的方法具有三種組份(a)、(b)及(c)與視需要另外的添加劑的混合有可能在高達 180°C 之溫度下的極大優勢。

應瞭解橡膠(彈性體)具有巨分子物質的意義，在室溫下在小的載重下有相當大的變形之後，其會快速再得到約其原來的形狀。也參見 Hans-Gerog Elias, "An Introduction to Polymer Science", Section 12. "Elastomers", pp.388-393, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany 或"完整修正編輯的 5 版之 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A23", pp.221-440 (1993)。

可呈現在本發明的方法中的橡膠之實例為下列物質：

1. 共軛二烯類之聚合物，例如聚丁二烯或聚異戊二烯。
2. 單-及二烯烴類相互或與其它的乙烯基單體類之共聚物，例如丙烯-異丁烯共聚物、丙烯-丁二烯共聚物、異丁烯-異戊二烯共聚物、乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物，並也為乙烯與丙烯及與二烯(如己二烯、二環戊二烯或亞乙基降冰片烯)之三聚物。
3. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與二烯類或與丙烯酸型衍生物類之共聚物，例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-丁二烯-異戊二烯、苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯及苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸烷基酯；苯乙烯之嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯及苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯。
4. 含鹵素之聚合物，例如聚氯丁二烯、氯化橡膠、異丁烯-異戊二烯之氯化或溴化共聚物(鹵丁基橡膠)、異丁烯與對-甲基苯乙烯之鹵化共聚物。

5.天然橡膠。

較佳地橡膠組份係以高度不飽和橡膠為主，如例如天然橡膠及/或苯乙烯-丁二烯橡膠及/或丁二烯橡膠。較佳地使用天然橡膠生產卡車輪胎。可在本發明的實際應用中使用的高度不飽和聚合物的代表為二烯橡膠。該等橡膠依慣例具有介於約 20 至約 45 之間的碘數，雖然也可使用具有較高或較低(例如 50-100)的碘數之高度不飽和橡膠。可利用的二烯橡膠之例證為以共軛二烯類為主之聚合物(例如 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯及類似物)與該等共軛二烯類與單體(如例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙炔(例如乙烯基乙炔)、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、醋酸乙烯酯及類似物)之共聚物。較佳的高度不飽和橡膠包括天然橡膠、順式-聚異戊二烯、聚丁二烯、聚(苯乙烯-丁二烯)、苯乙烯-異戊二烯共聚物、異戊二烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯三聚物、聚氯丁二烯、氯基-異丁烯-異戊二烯、腈-氯丁二烯、苯乙烯-氯丁二烯及聚(丙烯腈-丁二烯)。而且二或多種高度不飽和橡膠與具有較低的不飽和性之彈性體(如 EPDM、EPR、丁基或鹵化丁基橡膠)之混合物也在本發明涵蓋的範圍內。

在本發明申請案中，應瞭解“強化”白色填充劑意指能夠單獨而不以除了中間偶合劑之外的任何方式強化意圖製造輪胎的橡膠組成物之白色填充劑。換言之，強化白色填充劑能夠以其強化功能代替慣用的碳黑填充劑。

較佳地強化白色填充劑為二氧化矽 (SiO_2) 或氧化鋁 (Al_2O_3)，或這兩種填充劑之混合物。

所使用的二氧化矽為熟諳本技藝者已知的任何強化二氧化矽，特別為任何具有 BET 表面積及特殊的 CTAB 表面積二者小於 450 平方公尺/公克的沉澱或熱解之二氧化矽。以可高分散的沉澱之二氧化矽較佳，特別在使用本發明製造具有低滾動阻力之輪胎時。應瞭解“可高分散之二氧化矽”意指任何具有打散及分散在聚合物基質中的最實質的能力之二氧化矽，其可藉由電子或光學顯微鏡的已知方式在薄片上所觀察。該等較佳的可高分散之二氧化矽的非限制性實例包括來自 Akzo 之二氧化矽 Perkasil KS 430 (RTM)、來自 Degussa 之二氧化矽 BV 3380 (RTM)、來自 Rhône-Poulenc 之二氧化矽 Zeosil 1165 MP (RTM) 和 Zeosil 1115 MP (RTM)、來自 PPG 之二氧化矽 Hi-Sil 2000 (RTM)、來自 Huber 之二氧化矽 Zeopol 8741 (RTM) 或 Zeopol 8745 (RTM) 及經處理沉澱之二氧化矽，如例如在 EP-A-0 735 088 中所述之以鋁-“混雜”之二氧化矽。

較佳地強化氧化鋁為具有從 30 至 400 平方公尺/公克之 BET 表面積(以 80 至 250 平方公尺/公克更佳)、至多 500 奈米之平均粒徑(以至多 200 奈米較佳)、大量反應性 Al-OH 表面功能的可高分散之氧化鋁，如在 EP-A-0 810 258 中所述。該等強化氧化鋁的非限制性實例特別為 Baikowski 之氧化鋁 A125 (RTM)、CR125 (RTM) 及 D65CR (RTM)。

強化白色填充劑存在的物理狀態無關緊要，不論其是

否為粉末狀、微珠狀、顆粒狀或球狀。也應瞭解“強化白色填充劑”意指不同的強化白色填充劑之混合物，特別為可高分散之二氧化矽及/或氧化鋁，如上所述。

強化白色填充劑也可用在與碳黑之摻合物(混合物)中。適合的碳黑為所有的碳黑，特別為 HAF 型、ISAF 型或在輪胎中(特別在輪胎用之胎面中)慣用的碳黑。該等碳黑的非限制性實例包括碳黑 N115、N134、N234、N339、N347 及 N375。在整個強化填充劑中存在的碳黑量可在寬的限度範圍內改變，該量較佳地小於在組成物中存在的強化白色填充劑量。

組份(b)以橡膠重量為基準計從 1 至 80%(例如從 1 至 60%，以從 5 至 50%較佳)之量有用地加入橡膠中。

組份(c)以橡膠重量為基準計從 0.01 至 10%(例如從 0.1 至 10%，以從 0.5 至 8%較佳)之量有用地加入橡膠中。

除了組份(a)、(b)及(c)之外，本發明的方法可包含另外的添加劑，如下列者：

1. 抗氧化劑類

1.1. 烷基化單酚類，例如 2,6-二-第三丁基-4-甲酚、2-第三丁基-4,6-二甲酚、2,6-二-第三丁基-4-乙酚、2,6-二-第三丁基-4-正丁酚、2,6-二-第三丁基-4-異丁酚、2,6-二-環戊基-4-甲酚、2-(α -甲基環己基)-4,6-二甲酚、2,6-二-十八烷基-4-甲酚、2,4,6-三環己酚、2,6-二-第三丁基-4-甲氧基甲酚、在側鏈上的直鏈或支鏈壬酚、例如 2,6-二壬基-4-甲酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)酚、2,4-二甲基-6-

(1'-甲基十七烷基-1'-基)酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷基-1'-基)酚及其混合物。

1.2. 烷硫基甲酚類，例如 2,4-二辛硫基甲基-6-第三丁酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙酚、2,6-二-十二烷硫基甲基-4-壬酚、2,4-二-十二烷硫基甲基-6-甲酚。

1.3. 氫醌類及烷基化氫醌類，例如 2,6-二-第三丁基-4-甲氧酚、2,5-二-第三丁基氫醌、2,5-二-第三戊基氫醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧酚、2,6-二-第三丁基氫醌、2,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲醚、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲醚、硬脂酸 3,5-二-第三丁基-4-羥基苯酯、己二酸雙(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)酯。

1.4. 生育酚類，例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚及其混合物(維他命 E)。

1.5. 羥基化硫代二苯醚類，例如 2,2'-硫代雙(6-第三丁基-4-甲酚)、2,2'-硫代雙(4-辛酚)、4,4'-硫代雙(6-第三丁基-3-甲酚)、4,4'-硫代雙(6-第三丁基-2-甲酚)、4,4'-硫代雙(3,6-二-第二戊酚)、4,4'-雙(2,6-二甲基-4-羥苯基)二硫化物。

1.6. 亞烷基雙-及多酚類，例如 2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲酚)、2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-乙酚)、2,2'-亞甲基雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚]、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己酚)、2,2'-亞甲基雙(6-壬基-4-甲酚)、2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三丁酚)、2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三丁

酚)、2,2'-亞乙基雙(6-第三丁基-4-異丁酚)、2,2'-亞甲基雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬酚]、2,2'-亞甲基雙[6-(α,α -二甲基苯甲基)-4-壬酚]、4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三丁酚)、4,4'-亞甲基雙(6-第三丁基-2-甲酚)、1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲苯基)丁烷、2,6-雙(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯甲基)-4-甲酚、1,1,3-參(5-第三丁基-4-羥基-2-甲苯基)丁烷、1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲苯基)-3-正-第十二烷基巰基丁烷、乙二醇雙[3,3-雙(3'-第三丁基-4'-羥苯基)丁酸酯]、雙(3-第三丁基-4-羥基-5-甲苯基)二環戊二烯、雙[2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苯甲基)-6-第三丁基-4-甲苯基]對苯二甲酸酯、1,1-雙-(3,5-二甲基-2-羥苯基)丁烷、2,2-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲苯基)-4-正-第十二烷基巰基丁烷、1,1,5,5-四(5-第三丁基-4-羥基-2-甲苯基)戊烷、對-甲酚與二環戊二烯之丁基化反應產物。

1.7.O-、N-及 S-苯甲基化合物類，例如 3,5,3',5'-四-第三丁基-4,4'-二羥基二苯甲醚、4-羥基-3,5-二甲基苯甲基巰基醋酸十八烷基酯、4-羥基-3,5-二-第三丁基苯甲基巰基醋酸十三烷基酯、參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)醚、雙(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)二硫代對苯二甲酸酯、雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)硫化物、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基巰基醋酸異辛酯。

1.8.羥基苯甲基化丙二酸酯類，例如 2,2-雙(3,5-二-第三丁基-2-羥基苯甲基)丙二酸二-十八烷基酯、2-(3-第三丁

基-4-羥基-5-甲基苯甲基)丙二酸二-十八烷基酯、2,2-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸二-十二烷基巰基乙酯、2,2-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]酯。

1.9. 芳香族羥基苯甲基化合物類，例如 1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)-2,4,6-三甲苯、1,4-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)-2,3,5,6-四甲苯、2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)酚。

1.10. 三嗪化合物類，例如 2,4-雙(辛巰基)-6-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛巰基-4,6-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛巰基-4,6-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)異氰尿酸酯、2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-六氫-1,3,5-三嗪、1,3,5-參(3,5-二環己基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯。

1.11. 苯甲基膦酸酯類，例如 2,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸二甲酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸二乙酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸二-十八烷基酯、5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯甲基膦酸二-十八烷基酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸之單乙酯的鈣鹽。

1.12. 醯胺酚類，例如 4-羥基月桂醯替苯胺、4-羥基硬

脂醯替苯胺、N-(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)胺基甲酸辛酯。

1.13. β -(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸之酯類，其具有單-或多元醇，例如具有甲醇、乙醇、正辛醇、異辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、evelinlene glycol、三乙二醇、異戊四醇、參(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)草醯胺、3-硫雜十一醇、3-硫雜十五醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲苯基)丙酸之酯類，其具有單-或多元醇，例如具有甲醇、乙醇、正辛醇、異辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三乙二醇、異戊四醇、參(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)草醯胺、3-硫雜十一醇、3-硫雜十五醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷；3,9-雙[2-{3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲苯基)丙醯氧基}-1,1-二甲乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺旋[5.5]-十一烷。

1.15. β -(3,5-二環己基-4-羥苯基)丙酸之酯類，其具有單-或多元醇，例如具有甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三乙二醇、異戊四醇、參(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)草醯胺、3-硫雜十一醇、3-硫雜十五醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷

酸-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.16. 3,5-二-第三丁基-4-羥苯基醋酸之酯類，其具有單-或多元醇，例如具有甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三乙二醇、異戊四醇、參(羥乙基)異氰尿酸酯、N,N'-雙(羥乙基)草醯胺、3-硫雜十一醇、3-硫雜十五醇、三甲基己二醇、三羥甲基丙烷、4-羥甲基-1-磷酸-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基)丙酸之醯胺類，例如 N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯基)六亞甲基二醯胺、N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯基)三亞甲基二醯胺、N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯基)醯肼、N,N'-雙[2-(3-[3,5-二-第三丁基-4-羥苯基]丙醯氧基)乙基]草醯胺。

1.18. 抗壞血酸(維他命 C)

1.19. 亞胺酸抗氧化劑類，例如 N,N'-二-異丙基-對-伸苯基二胺、N,N'-二-第二丁基-對-伸苯基二胺、N,N'-雙(1,4-二甲苯基)-對-伸苯基二胺、N,N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-對-伸苯基二胺、N,N'-雙(1-甲基戊基)-對-伸苯基二胺、N,N'-二環己基-對-伸苯基二胺、N,N'-二苯基-對-伸苯基二胺、N,N'-雙(2-萘基)-對-伸苯基二胺、N-異丙基-N'-苯基-對-伸苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-伸苯基二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-對-伸苯基二胺、N-環己基-N'-苯基-對-伸苯基二胺、4-(對-甲苯磺醯胺基)二苯胺、N,N'-

二甲基-N,N'-二-第三丁基-對-伸苯基二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-異丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-第三辛苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、辛基化二苯胺，例如 p,p'-二-第三辛基二苯胺、4-正丁基胺酚、4-丁醯基胺酚、4-壬醯基胺酚、4-十二烷醯基胺酚、4-十八醯基胺酚、雙(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-第三丁基-4-二甲胺基甲酚、2,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、1,2-雙[(2-甲苯基)胺基]乙烷、1,2-雙(苯胺基)丙烷、(鄰-甲苯基)雙胍、雙[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、第三辛基化 N-苯基-1-萘胺、單-與二烷基化第三丁基/第三辛基二苯胺之混合物、單-與二烷基化壬基二苯胺之混合物、單-與二烷基化十二烷基二苯胺之混合物、單-與二烷基化異丙基/異己基二苯胺之混合物、單-與二烷基化第三丁基二苯胺之混合物、2,3-二氫-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、單-與二烷基化第三丁基/第三辛基吩噻嗪之混合物、單-與二烷基化第三辛基吩噻嗪之混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二胺基丁-2-烯。

1.20. 喹啉衍生物類，例如聚合之 2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉。

2. UV 吸收劑類及光穩定劑類

2.1. 2-(2'-羥苯基)苯并三唑類，例如 2-(2'-羥基-5'-甲苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-第三丁基-2'-羥苯基)苯并三唑、2-(5'-第三丁基-2'-羥苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-

(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-第三丁基-2'-羥苯基)-5-氯基苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲苯基)-5-氯基苯并三唑、2-(3'-第二丁基-5'-第三丁基-2'-羥苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-第三戊基-2'-羥苯基)苯并三唑、2-(3',5'-雙(α , α -二甲基苯甲基)-2'-羥苯基)苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羧乙基)苯基)-5-氯基苯并三唑、2-(3'-第三丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羧乙基]-2'-羥苯基)-5-氯基苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羧乙基)苯基)-5-氯基苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羧乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羧乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-第三丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羧乙基]-2'-羥苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲苯基)苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛氧基羧乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基酚]、2-[3'-第三丁基-5'-(2-甲氧基羧乙基)-2'-羥苯基]-2H-苯并三唑與聚乙二醇 300 之轉酯化產物、 $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$ ，其中 $R=3'$ -第三丁基-4'-羥基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基、2-[2'-羥基-3'-(α , α -二甲基苯甲基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑、2-[2'-羥基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α , α -二甲基苯甲基)苯基]苯并三唑。

2.2. 2-羥基二苯甲酮類，例如 4-羥基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苯甲氧基、4,2',4'-

三羥基及 2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 經取代及未經取代之苯甲酸之酯類，例如水楊酸 4-第三丁基苯酯、水楊酸苯酯、水楊酸辛基苯酯、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-第三丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸 2,4-二-第三丁基苯酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸 2-甲基-4,6-二-第三丁基苯酯。

2.4. 丙烯酸酯類，例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸異辛酯、 α -羧甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-對-甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-對-甲氧基肉桂酸丁酯、 α -羧甲氧基-對-甲氧基肉桂酸甲酯及 N-(β -羧甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

2.5. 鎳化合物類，例如具有或不具有額外的配位基(如正丁胺、三乙醇胺或 N-環己基二乙醇胺)之 2,2'-硫代雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]之鎳錯合物，如 1:1 或 1:2 之錯合物、二丁基二硫代胺基甲酸鎳、單烷基酯之鎳鹽，例如 4-羥基-3,5-二-第三丁基苯甲基膦酸之甲酯或乙酯、酮肟之鎳錯合物，例如 2-羥基-4-甲苯基十一烷基酮肟、具有或不具有額外的配位基之 1-苯基-4-月桂醯基-5-羥基吡啶之鎳錯合物。

2.6. 位阻胺類，例如癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯、琥珀酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯、癸

二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)酯、癸二酸雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯、正丁基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基丙二酸雙(1,2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)酯、1-(2-羥乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羥基六氫吡啶與琥珀酸之縮合物、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)六亞甲基二胺與4-第三辛胺基-2,6-二氯基-1,3,5-三嗪之直鏈或環狀縮合物、參(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)氮川三醋酸酯、四個(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-雙(3,3,5,5-四甲基-4-六氫吡啶基)-4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、雙(1,2,2,6,6-五甲基六氫吡啶基)-2-正丁基-2-(2-羥基-3,5-二-第三丁基苯甲基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺旋[4.5]癸烷-2,4-二酮、癸二酸雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基)酯、琥珀酸雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基)酯、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)六亞甲基二胺與4-嗎啉基-2,6-二氯基-1,3,5-三嗪之直鏈或環狀縮合物、2-氯基-4,6-雙(4-正丁胺基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基)-1,3,5-三嗪與1,2-雙(3-胺丙基胺基)乙烷之縮合物、2-氯基-4,6-二-(4-正丁胺基-1,2,2,6,6-五甲基六氫吡啶基)-1,3,5-三嗪與1,2-雙(3-胺丙基胺基)乙烷之縮合物、8-乙醯基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺旋[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)吡咯啶-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)吡咯啶

-2,5-二酮、4-十六烷氧基-與 4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基六
 氫吡啶之混合物、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)
 六亞甲基二胺與 4-環己胺基-2,6-二氯基-1,3,5-三嗪之縮合
 物、1,2-雙(3-胺丙基胺基)乙烷與 2,4,6-三氯基-1,3,5-三嗪
 與 4-丁胺基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶之縮合物(CAS 登錄第
 [136504-96-6]號)、1,6-己二胺與 2,4,6-三氯基-1,3,5-三嗪
 與 N,N-二丁胺及 4-丁胺基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶之縮合
 物(CAS 登錄第[192268-64-7]號)、N-(2,2,6,6-四甲基-4-六
 氫吡啶基)-正十二烷基琥珀醯亞胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-
 六氫吡啶基)-正十二烷基琥珀醯亞胺、2-十一烷基-7,7,9,9-
 四甲基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-酮基螺旋[4,5]癸烷、7,7,9,9-
 四甲基-2-環十一烷基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-酮基螺旋[4,5]
 癸烷與環氧氯丙烷之反應產物、1,1-雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-
 六氫吡啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烷、N,N'-雙-甲醯
 基-N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)六亞甲基二胺、
 具有 1,2,2,6,6-五甲基-4-羥基六氫吡啶之 4-甲氧基亞甲基
 丙二酸之二酯、聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-
 六氫吡啶基)]矽氧烷、馬來酸酐- α -烯烴共聚物與 2,2,6,6-
 四甲基-4-胺基六氫吡啶或 1,2,2,6,6-五甲基-4-胺基六氫吡
 啶之反應產物、2,4-雙[N-(1-環己氧基-2,2,6,6-四甲基六氫
 吡啶-4-基)-N-丁胺基]-6-(2-羥乙基)胺基-1,3,5-三嗪、1-(2-
 羥基-2-甲基丙氧基)-4-十八烷醯氧基-2,2,6,6-四甲基六氫
 吡啶、5-(2-乙基己醯基)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-嗎啉酮、
 Sanduvor (Clariant; CAS 登錄第 106917-31-1 號)、5-(2-乙

基己醯基)氧甲基-3,3,5-三甲基-2-嗎啉酮、2,4-雙[(1-環己氧基-2,2,6,6-六氫吡啶-4-基)丁胺基]-6-氯基-s-三嗪與N,N'-雙(3-胺丙基)仲乙基二胺)之反應產物、1,3,5-參(N-環己基-N-(2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-3-酮-4-基)胺基)-s-三嗪、1,3,5-參(N-環己基-N-(1,2,2,6,6-五甲基六氫吡啶-3-酮-4-基)胺基)-s-三嗪。

2.7. 草醯胺類，例如 4,4'-二辛氧基草醯替苯胺、2,2'-二乙氧基草醯替苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二-第三丁醯替苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二-第三丁醯替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺、N,N'-雙(3-二甲胺基丙基)草醯替苯胺、2-乙氧基-5-第三丁基-2'-乙醯替苯胺及其與 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-第三丁醯替苯胺之混合物、以鄰-與對-甲氧基二取代之草醯替苯胺之混合物及以鄰-與對-乙氧基二取代之草醯替苯胺之混合物。

2.8. 2-(2-羥苯基)-1,3,5-三嗪類，例如 2,4,6-參(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羥苯基)-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(4-甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二

甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羥基丙氧基)-2-羥苯基]-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-參[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羥苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羥基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙氧基]苯基}-4,6-雙(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪。

3.金屬去活化劑類，例如 N,N'-二苯基草醯胺、N-水楊醯基-N'-水楊醯基肼、N,N'-雙(水楊醯基)肼、N,N'-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥苯基丙醯基)肼、3-水楊醯胺基-1,2,4-三唑、雙(亞苯甲基)草醯基二醯肼、草醯替苯胺、異苯二甲醯基二醯肼、癸二醯基雙苯基醯胺、N,N'-二乙醯基己二醯基二醯肼、N,N'-雙(水楊醯基)草醯基二醯肼、N,N'-雙(水楊醯基)硫代丙醯基二醯肼。

4.亞磷酸酯類及亞膦酸酯類，例如亞磷酸三苯酯、亞磷酸二苯基烷基酯、亞磷酸苯基二烷基酯、亞磷酸參(壬苯基)酯、亞磷酸三月桂酯、亞磷酸三-十八烷基酯、二亞磷酸二硬脂基異戊四醇酯、亞磷酸參(2,4-二-第三丁苯基)酯、二亞磷酸二異癸基異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二-第三丁苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二-枯苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,6-二-第三丁基-6-甲苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸二異癸氧基異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二-第三

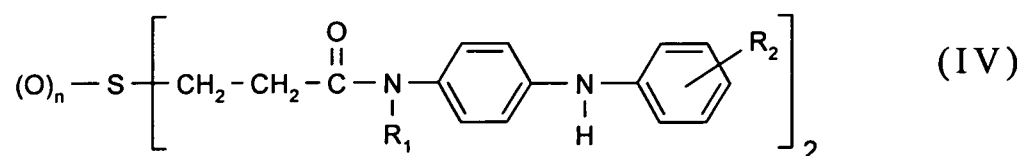
丁基-6-甲苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4,6-參(第三丁基)苯基)異戊四醇酯、三亞磷酸三硬脂基山梨醇酯、4,4'-聯伸苯基二亞磷酸四個(2,4-二-第三丁基)酯、6-異辛氧基-2,4,8,10-四-第三丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷雜八環、亞磷酸雙(2,4-二-第三丁基-6-甲苯基)甲酯、亞磷酸雙(2,4-二-第三丁基-6-甲苯基)乙酯、6-氟基-2,4,8,10-四-第三丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷雜八環、2,2',2''-氮川[三乙基參(3,3',5,5'-四-第三丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二基)亞磷酸酯]、(3,3',5,5'-四-第三丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二基)亞磷酸 2-乙基己酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三-第三丁基苯氧基)-1,3,2-二氧雜磷烷(dioxaphosphirane)。

5. 羥胺類，例如 N,N-二苯甲基羥胺、N,N-二乙基羥胺、N,N-二辛基羥胺、N,N-二月桂基羥胺、N,N-二-十四烷基羥胺、N,N-二-十六烷基羥胺、N,N-二-十八烷基羥胺、N-十六烷基-N-十八烷基羥胺、N-十七烷基-N-十八烷基羥胺、自氫化獸脂胺衍生之 N,N-二烷基羥胺。

6. 硝酮類，例如 N-苯甲基- α -苯基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一烷基硝酮、N-十四烷基- α -十三烷基硝酮、N-十六烷基- α -十五烷基硝酮、N-十八烷基- α -十七烷基硝酮、N-十六烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十五烷基硝酮、N-十七烷基- α -十七烷基硝酮、N-十八烷基- α -十六烷基硝酮、自氫化獸脂胺衍生之 N,N-二烷基羥胺所衍生之硝酮。

7. 硫代協乘性化合物類，例如硫代二丙酸二月桂酯或

硫代二丙酸二硬脂酯或式 IV 化合物



其中

R_1 為氫、 C_1 - C_{12} 烷基、環己基、苯基或苯甲基，

R_2 為氫或 C_1 - C_4 烷基，及

n 為數字 0、1 或 2。

8. 過氧化物清除劑類，例如 β -硫代二丙酸之酯類，例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三烷基酯、巰基苯并咪唑或 2-巰基苯并咪唑之鋅鹽，二丁基二硫代胺基甲酸鋅、二-十八烷基二硫化物、四個(β -十二烷基巰基)丙酸異戊醇酯。

9. 鹼性共穩定劑類，例如三聚氰胺、聚乙炔基吡咯啉酮、二氰二醯胺、氰尿酸三烯丙酯、尿素衍生物、胍衍生物、胺、聚醯胺、聚胺基甲酸乙酯、高碳脂肪酸之鹼金屬鹽類及鹼土金屬鹽類，例如硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、山萸酸鎂、硬脂酸鎂、蓖麻油酸鈉及棕櫚酸鉀、焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

10. 其它添加劑類，例如增塑劑、潤滑劑、乳化劑、顏料、流變添加劑、觸媒、流動控制劑、光學增亮劑、防火劑、抗靜電劑及吹模劑。

11. 苯并咪唑酮類及吡啶滿酮類，例如那些在

U.S.4,325,863 、 U.S.4,338,244 、 U.S.5,175,312 、
 U.S.5,216,052 、 U.S.5,252,643 、 DE-A-4316611 、 DE-A-
 4316622 、 DE-A-4316876 、 EP-A-0589839 、 EP-A-0591102
 或 EP-A-1291384 中所揭示者、或 3-[4-(2-乙醯氧基乙氧基)
 苯基]-5,7-二-第三丁基苯并呋喃-2-酮、5,7-二-第三丁基-3-
 [4-(2-硬脂醯氧基乙氧基)苯基]苯并呋喃-2-酮、3,3'-雙[5,7-
 二-第三丁基-3-(4-[2-羥基乙氧基]苯基)苯并呋喃-2-酮]、
 5,7-二-第三丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯并呋喃-2-酮、3-(4-乙
 醯氧基-3,5-二甲苯基)-5,7-二-第三丁基苯并呋喃-2-酮、3-
 (3,5-二甲基-4-第三戊醯氧基苯基)-5,7-二-第三丁基苯并呋
 喃-2-酮、3-(3,4-二甲苯基)-5,7-二-第三丁基苯并呋喃-2-
 酮、3-(2,3-二甲苯基)-5,7-二-第三丁基苯并呋喃-2-酮或 3-
 (2-乙醯基-5-異辛苯基)-5-異辛基苯并呋喃-2-酮。

本發明較佳的方法包含一或多種選自由顏料、染料、
 均化輔助劑、分散劑、增塑劑、硫化活化劑、硫化加速劑、
 硫化劑、電荷控制劑、黏著促進劑、光穩定劑或抗氧化劑
 所組成的群組作為其它添加劑類，如酚系抗氧化劑類(在名
 單中的第 1.1 至 1.18 項)或亞胺酸抗氧化劑類(在名單中的
 第 1.19 項)、有機亞磷酸酯類或亞膦酸酯類(在名單中的第
 4 項)及/或硫代協乘劑類(在名單中的第 7 項)。

這些欲加入之其它添加劑的濃度實例係以彈性體總重
 量為基準計從 0.01 至 10%。

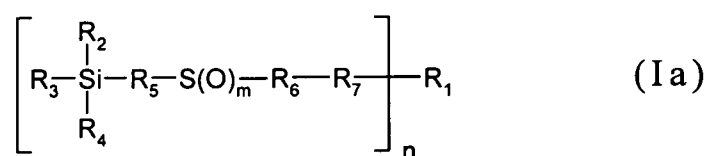
將組份(b)及(c)也與若需要時的其它添加劑在單一步驟
 中併入橡膠中，例如在硫化之前，在具有柱塞之內混合機

(Banbury)中或在混合滾輪上或在混合擠壓機中的混合期間。在加入橡膠中時，組份(b)及(c)與若需要時的其它添加劑也可具有母體混合物形式，其包含例如從 2.5 至 25 重量 %之濃度的該等組份。

在將組份(b)及(c)與若需要時的其它添加劑併入欲處理之橡膠中時，彼等可具有純形式或包封在蠟、油或聚合物中。也可以使用具有表面改良之二氧化矽形式之組份(b)及(c)。

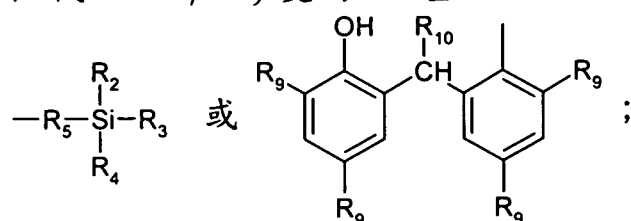
所得橡膠可以各種廣泛的形式使用，例如帶狀物、模塑組成物、型材、輸送帶或輪胎(氣壓式)。

本發明進一步提供新穎式 Ia 化合物



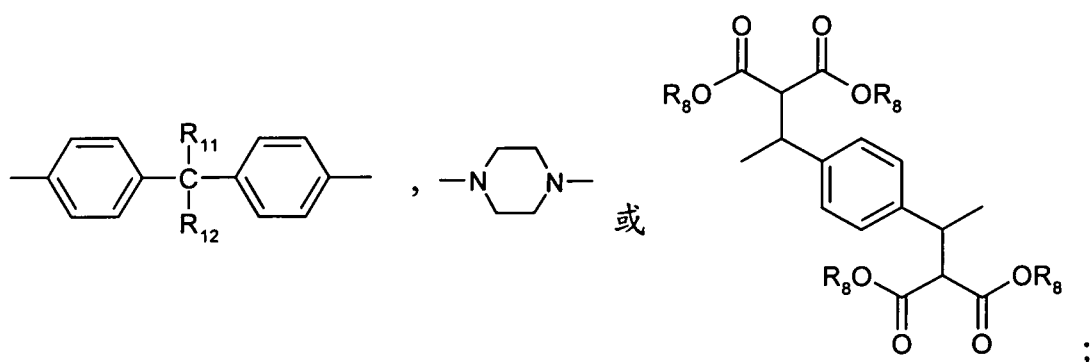
其中當 n 為 1 時，則

R_1 為氫、 C_1 - C_{25} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_{12} 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基、

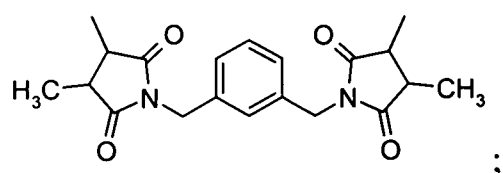


當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或伸環己基間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基、 C_7-C_9 苯烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯

烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_5-C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_2-C_{25} 烷氧羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、 C_2-C_{25} 炔基、 C_7-C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1-C_5 烷基；

R_{10} 為氫或 C_1-C_4 烷基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5-C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1-C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

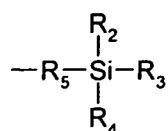
M 為鈉、鉀或銨；

m 為 1 或 2；及

n 為 1 或 2；或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物。

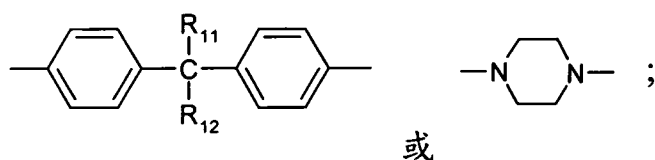
特別有興趣的是式 Ia 化合物，其中
當 n 為 1 時，則

R_1 為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_4 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_6 烷基、環己基、 C_4 - C_{10} 烯基、苯基、 C_7 - C_9 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基或



當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2 - C_6 伸烷基、以甲基取代之 C_2 - C_4 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C_4 - C_8 伸烷基、以氧間斷之 C_4 - C_8 伸烷基、



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基；

R_5 為 C_2 - C_4 伸烷基；

R_6 為以甲基取代之 C_1 - C_3 伸烷基、 C_2 - C_3 烷氧羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-R_{13}$ ；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫；

M 為鉀；

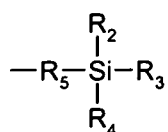
m 為 0 或 1；及

n 為 1 或 2；或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物。

最特別有興趣的是新穎式 Ia 化合物，其中

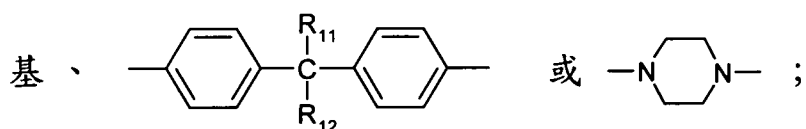
當 n 為 1 時，則

R_1 為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_4 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_6 烷基、環己基、 C_4 - C_{10} 烯基、苯基、 C_7 - C_9 苯氧基烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基或



當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2 - C_6 伸烷基、以甲基取代之 C_2 - C_4 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C_4 - C_8 伸烷基、以氧間斷之 C_4 - C_8 伸烷基、



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基；

R_5 為 C_2 - C_4 伸烷基；

R_6 為 C_1 - C_3 伸烷基、或以甲基取代之 C_1 - C_3 伸烷基、 C_2 - C_3 烷氧羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_{13}$ ；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫；

M 為鉀；

m 為 1 或 2；及

n 為 1 或 2；或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物。

在新穎式 Ia 化合物中的通用符號較佳的意義與關於本發明的新穎方法所陳述之通用符號較佳的意義相同。

本發明進一步提供含有下列之組成物：

- a) 易受氧化、熱、動力、以光-及/或臭氧-誘發之降解影響的橡膠，
- b) 白色強化填充劑，及
- c) 式 Ia 之偶合劑。

此外，本發明提供一種確保白色強化填充劑與以白色填充劑強化之橡膠組成物偶合之方法，其包含使至少一種通式 Ia 之偶合劑併入橡膠中及接著硫化組成物。

本發明更多的具體實例為使用式 Ia 化合物作為確保白色強化填充劑與橡膠偶合之偶合劑。

就上列方法及用途而言較佳的式 I 化合物[組份(c)]與用於本發明組成物的那些化合物相同。

下述實例進一步例證本發明，以份量或百分比計之數據係以重量為基準。

實例 1：化合物 162 之製備法

將在甲乙酮(MEK)(160 毫升)中的 2-溴基異丁酸丁酯(350 公克，157 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(39.4 公克，157 毫莫耳)與固體碳酸鉀(43.4 公克，314 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 22 小時。接著加入水及將產物在甲苯中萃取。將有機相以 1M NH₄Cl、NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供

應成為淡黃色液體的粗產物。將粗產物以蒸餾(油浴溫度 195°C, 蒸餾塔頂溫度 125-135°C, 真空: 0.01-0.1 毫巴)純化, 以供應成為無色澄清液體的 42.5 公克(71%)化合物 162。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 4.11(t, $J=6.6\text{Hz}$, CO_2CH_2 , 2H); 3.90-3.75(m, SiOCH_2 , 6H); 2.62(t, $J=7.2\text{Hz}$, SCH_2 , 2H); 1.75-1.55(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 1.50(s, CH_3 , 6H); 1.50-1.30(m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H); 1.30-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 9H); 0.95(t, $J=7.2\text{Hz}$, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3H), 0.80-0.65(m, SiCH_2 , 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): 174.7(s); 65.3(t); 58.8(t); 47.3(s); 33.2(t); 31.0(t); 26.2(q); 23.5(t); 19.5(t); 18.7(q); 14.1(q); 10.7(t)。

實例 2: 化合物 163 之製備法

將在甲乙酮(MEK)(100 毫升)中的 2-溴基異丁酸己酯(24.6 公克, 97.9 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(23.3 公克, 97.9 毫莫耳)與固體碳酸鉀(27.1 公克, 196 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 22 小時。接著加入水及將產物在甲苯中萃取。將有機相以 1M NH_4Cl 、 NaCl 清洗, 經硫酸鈉乾燥, 過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥, 以供應成為淡黃色混濁液體的粗產物。將粗產物以蒸餾(油浴溫度 210°C, 蒸餾塔頂溫度 150°C, 0.01-0.1 毫巴)純化, 以供應成為無色澄清液體的 26.1 公克(65%)化合物 163。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ = 4.10(t, $J=6.6\text{Hz}$, CO_2CH_2 , 2H);

3.90-3.75(m, SiOCH₂, 6H); 2.63(t, J=7.2 Hz, SCH₂, 2H); 1.75-1.55(m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂, 4H); 1.51(s, CH₃, 6H); 1.50-1.15(m, CH₂+SiOCH₂CH₃, 15H); 0.95-0.85(m, CH₃, 3H); 0.80-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃): 174.3(s); 65.2(t); 58.4(t); 46.9(s); 32.8(t); 31.4(t); 28.5(t); 25.8(q); 25.6(t); 23.1(t); 22.5(t); 18.3(q); 14.0(q); 10.3(t)。

實例 3：化合物 164 之製備法

將固體乙醇鈉(48.7 公克, 0.68 莫耳)在 10℃ 及在弱的氮氣流下加入甲苯(1.5 公升)中, 接著在 20 分鐘之內加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(170.7 公克, 0.72 莫耳)。將反應混合物在 15℃ 下攪拌 15 分鐘, 接著在 15℃ 下經 1 小時逐滴加入 2-溴基異丁酸辛酯(200 公克, 0.72 莫耳)。在室溫下攪拌 30 分鐘之後, 將水(500 毫升)加入反應塊中。將水相分開及將有機相以 NaCl(2x350 毫升)清洗, 經硫酸鈉乾燥, 過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥, 以供應成為黃色混濁液體的粗產物。將粗產物以蒸餾(油浴溫度 200℃, 蒸餾塔頂溫度 145-155℃, 0.01-0.1 毫巴)純化, 以供應成為無色澄清液體的 191 公克(64%)化合物 164。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 4.11(t, J=6.8 Hz, CO₂CH₂, 2H); 3.82(q, J=6.8 Hz, SiOCH₂, 6H), 2.63(t, J=7.6 Hz, SCH₂, 2H); 1.72-1.55(m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂, 4H); 1.51(s, CH₃, 6H); 1.50-1.18(m, CH₂+SiOCH₂CH₃, 19H); 0.89(t, J=6.8 Hz, CH₃, 3H); 0.78-0.68(m, SiCH₂, 2H)。

^{13}C -NMR(100MHz, CDCl_3): 174.3(s); 65.3(t); 58.4(t); 46.9(s); 32.8(t); 31.8(t); 29.2(t); 28.6(t); 25.9(t); 25.8(q); 23.1(t); 22.6(t); 18.3(q); 14.1(q); 10.3(t)。

實例 4：化合物 164、173、174 與 175 之四種組份混合物之製備法

將鈉(2.10 公克，91.6 毫莫耳)在 70°C 及在弱的氮氣流下分批加入 1-辛醇(118 公克，904 毫莫耳)中。將反應在 70°C 下攪拌 2 小時及接著在 110°C 下攪拌 30 分鐘。將反應冷卻至 5°C 及緩慢加入 2-溴基異丁醯基溴(10.5 公克，45.8 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 90 分鐘，然後將反應冷卻至 10°C 及加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(10.9 公克，45.8 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 12 小時，接著加入水(100 毫升)及將產物在甲苯(350 毫升)中萃取。將有機相以水(3x)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為淡黃色液體的粗產物。將粗產物藉由蒸餾出 1-辛醇(油浴溫度 190°C ，0.05-0.1 毫巴)而純化，以供應含有 12%(GC)之化合物 164、37%(GC)之化合物 173、34%(GC)之化合物 174 及 10%(GC)之化合物 175 的 21.5 公克淡黃色液體。

化合物 164 之物化數據參見實例 3 的後段。

化合物 173： ^1H -NMR(300MHz, CDCl_3): δ = 4.10(t, $J=6.6\text{Hz}$, CO_2CH_2 , 2H); 3.80(q, $J=6.9\text{Hz}$, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 4H); 3.72(t, $J=6.6\text{Hz}$, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 2H); 2.62(t, $J=7.5\text{Hz}$, SCH_2 , 2H);

1.75-1.45(m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂+SiOCH₂CH₂, 6H);
 1.50(s, CH₃, 6H); 1.45-1.20(m, CH₂, 20H);
 1.22(t, J=6.9Hz, SiOCH₂CH₃, 6H); 1.00-0.80(m, CH₃, 3H);
 0.80-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

化 合 物 174 : ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ
 =4.11(t, J=6.6Hz, CO₂CH₂, 2H);
 3.81(q, J=6.9Hz, SiOCH₂CH₃, 2H);
 3.73(t, J=6.6Hz, SiOCH₂CH₂, 4H); 2.63(t, J=7.5Hz, SCH₂, 2H);
 1.75-1.45(m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂+SiOCH₂CH₂, 8H);
 1.51(s, CH₃, 6H); 1.45-1.20(m, CH₂, 30H);
 1.23(t, J=6.6Hz, SiOCH₂CH₃, 3H); 1.00-0.80(m, CH₃, 9H);
 0.80-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

實例 5：化合物 165、166、167、168、169 與 170 之
 六種組份混合物的製備法

將鈉(2.63 公克，115 毫莫耳)在 90℃ 及在弱的氮氣流
 下分批加入 1-辛醇(150 公克，1.15 莫耳)中。將反應混合
 物攪拌 60 分鐘及接著冷卻至室溫。加入 3-巰丙基三乙氧
 基矽烷(28.7 公克，115 毫莫耳)及將反應混合物攪拌 1 小
 時。緩慢加入 2-溴基異丁酸乙酯(23.0 公克，115 毫莫耳)，
 使反應溫度維持在約 20-25℃。將反應混合物在室溫下攪
 拌 12 小時，接著加入水(100 毫升)及將產物在甲苯(350 毫
 升)中萃取。將有機相以水(3x)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾
 及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為無色液體的粗
 產物。將粗產物藉由蒸餾出 1-辛醇(油浴溫度 190℃，0.05-

0.1 毫巴)而純化，以供應含有 3%(GC)之化合物 165、12%(GC)之化合物 166、3%(GC)之化合物 167、5%(GC)之化合物 168、22%(GC)之化合物 169 及 34%(GC)之化合物 170 的 65.9 公克黃色微混濁液體。

實例 6：化合物 171 與 172 之混合物的製備法

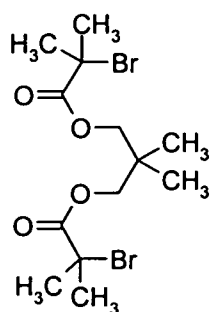
將鈉(2.25 公克，87.8 毫莫耳)在 60°C 及在弱的氮氣流下分批加入 1-己醇(100 公克，978 毫莫耳)中。接著將反應混合物加熱至高達 110°C 及攪拌 30 分鐘，然後將反應混合物冷卻至 5°C。緩慢加入 2-溴基異丁醯基溴(11.6 公克，48.9 毫莫耳)及將反應混合物在室溫下攪拌 90 分鐘。接著將反應混合物在 10°C 下冷卻及加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(12.3 公克，48.9 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 12 小時，接著加入水(100 毫升)及將產物在甲苯(350 毫升)中萃取。將有機相以 NaCl(3x)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為無色液體的粗產物。將粗產物藉由蒸餾出 1-己醇(油浴溫度 200°C，0.05-0.1 毫巴)而純化，以供應含有 64%(GC)之化合物 171 及 25.5%(GC)之化合物 172 的 27.2 公克無色液體。

化 合 物 171 : $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ
 =4.11(t, J=6.6Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3.72(q, J=6.6Hz, SiOCH_2 , 6H);
 2.62(t, J=7.2Hz, SCH_2 , 2H); 1.75-
 1.45(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2 + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{SiOCH}_2\text{CH}_2$, 10H);
 1.51(s, CH_3 , 6H); 1.45-1.20(m, CH_2 , 20H); 1.00-
 0.80(m, CH_3 , 12H); 0.80-0.65(m, SiCH_2 , 2H)。

化 合 物 172 : $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ
 $=4.10(\text{t}, J=6.6\text{Hz}, \text{CO}_2\text{CH}_2, 2\text{H})$;
 $3.80(\text{q}, J=6.9\text{Hz}, \text{SiOCH}_2\text{CH}_3, 2\text{H})$;
 $3.72(\text{t}, J=6.6\text{Hz}, \text{SiOCH}_2\text{CH}_2, 4\text{H})$; $2.62(\text{t}, J=7.5\text{Hz}, \text{SCH}_2, 2\text{H})$;
 $1.75-1.45(\text{m}, \text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_2, 8\text{H})$;
 $1.51(\text{s}, \text{CH}_3, 6\text{H})$; $1.45-1.20(\text{m}, \text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_3, 21\text{H})$; $1.00-0.80(\text{m}, \text{CH}_3, 9\text{H})$; $0.80-0.65(\text{m}, \text{SiCH}_2, 2\text{H})$ 。

實例 7：化合物 176 之製備法

將三乙胺(30.2 公克，298 毫莫耳)在 0°C 及在弱的氮氣流下加入溶解在四氫呋喃(120 毫升)中的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(13.2 公克，124 毫莫耳)中，接著在 $0-10^\circ\text{C}$ 下逐滴加入 2-溴基異丁醯基溴(58.8 公克，248 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 1 小時，接著加入水(100 毫升)及將產物在甲苯中萃取。將有機相以 1M NH_4Cl 、 NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為橘色液體的粗產物。將粗產物以蒸餾(油浴溫度 190°C ，蒸餾塔頂溫度 $120-125^\circ\text{C}$ ， $0.01-0.1$ 毫巴)純化，以供應成為淡黃色液體的 32.8 公克(66%)化合物 A。



(A)

$^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ = 4.02(s, CO_2CH_2 , 4H);
1.94(s, CH_3 , 9H); 1.07(s, CH_3 , 9H)。

將在甲乙酮(170 毫升)中的化合物 A(30.0 公克, 74.6 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(41.2 公克, 164 毫莫耳)與固體碳酸鉀(41.2 公克, 298 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 30 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 1M NH_4Cl 、 NaCl 清洗, 經硫酸鈉乾燥, 過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥, 以供應成為淡黃色液體的粗產物。將粗產物藉由蒸餾出殘餘揮發物(油浴溫度 220°C , 0.05-0.1 毫巴)而純化, 以供應含有 93%(GC-純度)之化合物 176 的 51.2 公克黃色液體。 $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ = 3.93(s, CO_2CH_2 , 4H); 3.81(q, $J=6.9\text{Hz}$, SiOCH_2 , 12H); 2.61(t, $J=7.5\text{Hz}$, SCH_2 , 4H); 1.75-1.55(m, SCH_2CH_2 , 4H); 1.51(s, CH_3 , 12H); 1.30-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H); 1.02(s, CH_3 , 6H); 0.80-0.65(m, SiCH_2 , 4H)。

實例 8：化合物 177 之製備法

將在甲乙酮(70 毫升)中的[6-(2-溴基-2-甲基丙醯氧基)-己基]-2-溴基異丁酸酯(10.0 公克, 24.0 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(12.1 公克, 48.0 毫莫耳)與固體碳酸鉀(13.3 公克, 96.0 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 24 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 H_2O 、 NaCl 清洗, 經硫酸鈉乾燥, 過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥, 以供應成為黃色澄清液體的粗產物。將粗

產物以快速色層分離法(己烷/醋酸乙酯：9:1)純化，以供應成為無色液體的 5.70 公克(GC-純度：95.4%)化合物 177。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ =4.20-4.05(m, CO_2CH_2 , 4H); 3.90-3.70(m, SiOCH_2 , 12H); 2.70-2.60(m, SCH_2 , 4H); 1.80-1.60(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2 + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 8H); 1.43(s, CH_3 , 12H); 1.50-1.35(m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 1.35-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H); 0.80-0.65(m, SiCH_2 , 4H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): 174.2(s); 64.9(t); 58.3(t); 46.8(s); 32.7(t); 28.4(t); 25.7(q); 25.5(t); 23.0(t); 18.3(q); 10.2(t)。

實例 9：化合物 178 之製備法

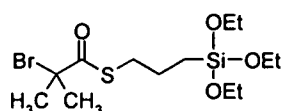
將在甲乙酮(100 毫升)中的[2-(2-溴基-2-甲基丙醯氧基)-乙基]-2-溴基異丁酸酯(13.0 公克，36.1 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(17.2 公克，72.2 毫莫耳)與固體碳酸鉀(20.0 公克，144 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 24 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 1N NH_4Cl 、 NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為淡黃色懸浮液的粗產物。將粗產物以快速色層分離法(己烷/醋酸乙酯：6:1)純化，以供應成為無色液體的 10.4 公克(GC-純度：94.7%)化合物 178。
 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ =4.32(m, CO_2CH_2 , 4H); 3.90-3.75(m, SiOCH_2 , 12H); 2.80-2.70(m, SCH_2 , 4H); 1.70-1.60(m, SCH_2CH_2 , 4H); 1.52(s, CH_3 , 12H); 1.30-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H); 0.80-

0.65(m, SiCH₂, 4H)。

¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃): 173.9(s); 62.6(t); 58.3(t); 46.6(s); 32.8(t); 25.7(q); 23.0(t); 18.2(q); 10.2(t)。

實例 10：化合物 179 之製備法

將三乙胺(6.30 公克，61.9 毫莫耳)在 10℃ 及在弱的氮氣流下加入甲苯(100 毫升)中，接著加入 1-溴基異丁醯基溴(12.2 公克，51.6 毫莫耳)，接著逐滴加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(12.9 公克，51.6 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 1 小時及接著加入水(100 毫升)。將水相分開及將有機相以 NaCl(2x80 毫升)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色澄清液體的 20.0 公克(GC-純度：99.2%)式 B 化合物 S-丙基三乙氧基矽烷-2-溴基-2-甲基硫代丙酸酯。



(B)

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 3.83(q, J=7.2Hz, SiOCH₂, 6H), 2.95(t, J=7.2Hz, SCH₂, 2H); 1.97(s, CH₃, 6H); 1.80-1.65(m, SCH₂CH₂, 2H); 1.30-1.20(m, SiOCH₂CH₂, 9H); 0.80-0.70(m, SiCH₂, 2H)。

將在甲乙酮(100 毫升)中的式 B 之 S-丙基三乙氧基矽烷-2-溴基-2-甲基硫代丙酸酯(10.0 公克，25.8 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(6.50 公克，25.8 毫莫耳)與固體碳酸鉀(7.13 公克，51.6 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下

加熱 24 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 H_2O 、 NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色混濁液體的 11.6 公克 (GC-純度：86.7%) 粗產物。將粗產物藉由蒸餾出殘餘揮發物 (油浴溫度 225°C ，0.05-0.1 毫巴) 而純化，以供應成為黃色液體的 10.4 公克化合物 179。 ^1H -NMR(400MHz, CDCl_3): δ = 3.90-3.75(m, SiOCH_2 , 12H); 2.87(t, $J=7.2\text{Hz}$, SCH_2 , 2H); 2.56(t, $J=7.2\text{Hz}$, SCH_2 , 2H); 1.70-1.60(m, SCH_2CH_2 , 4H); 1.53(s, CH_3 , 6H); 1.35-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H); 0.70-0.55(m, SiCH_2 , 4H)。 ^{13}C -NMR(100MHz, CDCl_3): 203.0(s); 58.4(t); 55.1(s); 33.1(t); 32.5(t); 26.3(q); 23.1(t); 22.8(t); 18.3(q); 10.2(t); 10.1(t)。

實例 11：化合物 180 之製備法

將 2-丙基三乙氧基矽烷硫丁烷 (30 公克，102 毫莫耳) 在 30°C 及在弱的氮氣流下加入在乙醇 (190 毫升) 中的過氧化氫-尿素複合物 (10.6 公克) 之溶液中。將反應混合物在室溫下攪拌 21 小時。將溶劑使用旋轉蒸發器蒸發及將殘餘物溶解在二氯甲烷 (100 毫升) 中。將沉澱物過濾。將過濾物以二氯甲烷 (50 毫升) 稀釋及將所形成的固體過濾。將過濾物使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為無色澄清液體的 29.9 公克化合物 180。

實例 12：化合物 181 之製備法

將第三丁醇鉀 (0.07 公克，0.62 毫莫耳) 在 $0-5^\circ\text{C}$ 及在弱的氮氣流下加入甲苯 (70 毫升) 中，接著加入馬來酸二丁酯

(30.4 公克，129 毫莫耳)，接著逐滴加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(32.4 公克，129 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 30 分鐘及接著加入水(50 毫升)。將水相分開及將有機相以 NaCl(2x30 毫升)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色液體的 60.5 公克化合物 181。

實例 13：化合物 182 之製備法

將固體乙醇鈉(48.7 公克，0.68 莫耳)在 10°C 及在弱的氮氣流下加入甲苯(1.5 公升)中，接著在 20 分鐘之內加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(170.7 公克，0.72 莫耳)。將反應混合物在 15°C 下攪拌 15 分鐘，接著在 15°C 下經 1 小時逐滴加入 2-溴基異丁酸辛酯(200 公克，0.72 莫耳)。在室溫下攪拌 30 分鐘之後，將水(500 毫升)加入反應塊中。將水相分開及將有機相以 NaCl(2x350 毫升)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色混濁液體的粗產物。將粗產物以蒸餾(油浴溫度 200°C，蒸餾塔頂溫度 145-155°C，0.01-0.1 毫巴)純化，以供應成為無色澄清液體的 191 公克 (64%) 化合物 182。 ¹H-NMR(400MHz,CDCl₃): δ =4.09(t,J=6.8Hz,CO₂CH₂,2H); 3.81(q,J=6.8Hz,SiOCH₂,6H), 2.61(t,J=7.2Hz,SCH₂,2H); 1.70-1.55(m,SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂,4H); 1.49(s,CH₃,6H); 1.40-1.15(m,CH₂+SiOCH₂CH₃,23H); 0.95-0.80(m,CH₃,3H); 0.75-0.65(m,SiCH₂,2H)。

實例 14：化合物 183 之製備法

將 21.7 公克(86.7 毫莫耳)3-巰丙基三乙氧基矽烷在氮氣及在 0°C 下逐滴加入在 60 毫升無水甲苯中的 100 毫克(0.87 毫莫耳)第三丁醇鉀之懸浮液中，接著逐滴加入 29.5 公克(86.7 毫莫耳)馬來酸雙(2-乙基己基)酯。將反應混合物在室溫下攪拌 1 小時。接著加入水及將產物以醋酸乙酯萃取。將有機相以 H₂O，NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色液體的 54.0 公克化合物 183。

實例 15：化合物 184 之製備法

將在甲乙酮(40 毫升)中的 2-溴基-N-[2-(2-溴基丙醯胺基)-乙基]-丙醯胺(5.00 公克，15.2 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(7.60 公克，30.4 毫莫耳)與固體碳酸鉀(8.40 公克，60.8 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 24 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 1N NH₄Cl、NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為無色黏液體的粗產物。將粗產物以快速色層分離法(己烷/醋酸乙酯：1:1)純化，以供應成為白色蠟狀固體的 3.40 公克(GC-純度：100%)化合物 184。

¹H-NMR(400MHz,CDCl₃): δ =7.16(brs,NH,2H); 3.83(q,J=7.2Hz,SiOCH₂,12H); 3.50-3.40(m,CONHCH₂,4H); 3.38(q,J=7.2Hz,SCHCH₃,2H); 2.57(t,J=7.2Hz,SCH₂,4H); 1.80-1.65(m,SCH₂CH₂,4H); 1.47(d,J=7.2Hz,SCHCH₃,6H); 1.24(t,J=7.2Hz,SiOCH₂CH₃,18H); 0.80-0.65(m,SiCH₂,4H)。

¹³C-NMR(100MHz,CDCl₃):173.7(s); 58.3(t); 44.2(d); 39.8(t);

34.6(t); 23.0(t); 18.6(q); 18.2(q); 9.9(t)。

實例 16：化合物 185 之製備法

將在甲乙酮(100 毫升)中的 2-溴基-N-[2-(2-溴基-2-甲基丙醯胺基)-乙基]-2-甲基丙醯胺(15.0 公克, 41.9 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(21.0 公克, 83.5 毫莫耳)與固體碳酸鉀(23.1 公克, 167 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 48 小時。接著加入水及將產物以醋酸乙酯萃取。將有機相以 1N NH_4Cl 、 NaCl 清洗, 經硫酸鈉乾燥, 過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥, 以供應成為淡黃色澄清液體的粗產物。將粗產物以快速色層分離法(己烷/醋酸乙酯: 2:1)純化, 以供應成為無色澄清液體的 8.50 公克化合物 185。
 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 7.35(brs, NH, 2H); 3.80(q, $J=7.2\text{Hz}$, SiOCH_2 , 12H); 3.45-3.35(m, CO_2NHCH_2 , 4H); 2.52(t, $J=7.2\text{Hz}$, SCH_2 , 4H); 1.70-1.60(m, SCH_2CH_2 , 4H); 1.49(s, CH_3 , 12H); 1.21(t, $J=7.2\text{Hz}$, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H); 0.75-0.65(m, SiCH_2 , 4H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): 175.7(s); 58.4(t); 49.4(s); 40.1(t); 33.0(t); 26.9(q); 23.1(t); 18.3(q); 10.3(t)。

實例 17：化合物 186 之製備法

將在甲乙酮(105 毫升)中的 2-溴基異丁酸第三丁酯(23.7 公克, 105 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(26.4 公克, 105 毫莫耳)與固體碳酸鉀(29.0 公克, 210 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 24 小時。接著加入水及將產物以甲苯萃取。將有機相以 1M NH_4Cl 、 NaCl 清洗,

經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為淡黃色混濁液體的粗產物。將粗產物以蒸餾(油浴溫度 180°C，蒸餾塔頂溫度 120-125°C，真空 0.05-0.1 毫巴)純化，以供應成為無色澄清液體的 42.5 公克(60%)化合物 186。

$^1\text{H-NMR}(300\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ
 =3.81(q, J=7.2Hz, SiOCH₂, 6H); 2.64(t, J=7.5Hz, SCH₂, 2H);
 1.75-1.60(m, SCH₂CH₂, 2H); 1.47(s, CH₃, 9H); 1.45(s, CH₃, 6H);
 1.28-1.15(m, SiOCH₂CH₃, 9H); 0.80-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

$^{13}\text{C-NMR}(75\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: 173.3(s); 80.6(s); 58.3(t); 47.4(s);
 32.6(t); 27.8(q); 25.8(q); 23.1(t); 18.2(q); 10.3(t)。

實例 18：化合物 187 之製備法

將三乙胺(0.61 公克，6 毫莫耳)在室溫下及在弱的氮氣流下加入甲苯(200 毫升)中，接著加入馬來酸酐(11.80 公克，119 毫莫耳)，接著逐滴加入 3-巰丙基三乙氧基矽烷(32.4 公克，129 毫莫耳)。將反應混合物在室溫下攪拌 12 小時及接著加入水(50 毫升)。將水相分開及將有機相以 H₂O(3x60 毫升)、食鹽水(4x50 毫升)清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為棕色液體的 26.0 公克化合物 187。

實例 19：化合物 188 之製備法

將在甲乙酮(100 毫升)中的[2-(2-溴基丙醯氧基)-乙基]-2-溴基丙酸酯(12.0 公克，36.1 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(17.2 公克，72.2 毫莫耳)與固體碳酸鉀(20.0 公克，144 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 18 小時。

接著加入水及將產物以醋酸乙酯萃取。將有機相以 1N NH_4Cl 、 NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色澄清液體的粗產物。將粗產物以快速色層分離法(己烷/醋酸乙酯：4:1)純化，以供應成為無色澄清液體的 16.3 公克(GC-純度：91.0%)化合物 188。 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ = 4.50-4.30(m, CO_2CH_2 , 4H); 4.00-3.75(m, SiOCH_2 , 12H); 3.50-3.35(m, SCHCH_3 , 2H); 2.85-2.55(m, SCH_2 , 4H); 1.80-1.60(m, SCH_2CH_2 , 4H); 1.60-1.40(m, CH_3 , 6H); 1.40-1.15(m, $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 18H); 0.85-0.65(m, SiCH_2 , 4H)。

實例 20：化合物 222 之製備法

將在甲乙酮(200 毫升)中的 2-溴基異丁酸十二烷基酯(54.3 公克，162 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(42.7 公克，170 毫莫耳)與固體碳酸鉀(44.9 公克，325 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 24 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 H_2O 、 NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色液體的粗產物。將粗產物藉由蒸餾出殘餘揮發物(油浴溫度 200°C ，0.05-0.1 毫巴)而純化，以供應含有 90%(GC-純度)之化合物 222 的 42.6 公克黃色液體殘餘物。 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ = 4.11(t, $J=6.8\text{Hz}$, CO_2CH_2 , 2H); 3.82(q, $J=6.8\text{Hz}$, SiOCH_2 , 6H); 2.64(t, $J=7.2\text{Hz}$, SCH_2 , 2H); 1.80-1.60(m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2+\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 1.52(s, CH_3 , 6H); 1.50-1.15(m, $\text{CH}_2+\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, 27H); 0.90(t, $J=6.8\text{Hz}$, CH_3 , 3H);

0.80-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

實例 21：化合物 190 之製備法

將 4.13 公克(17.3 毫莫耳)3-巰丙基三乙氧基矽烷在氮氣及在 0℃ 下逐滴加入在 40 毫升無水甲苯中的 20 毫克(0.17 毫莫耳)第三丁醇鉀之懸浮液中，接著逐滴加入 5.89 公克(17.3 毫莫耳)馬來酸二辛酯。將反應混合物在室溫下攪拌 1 小時。接著加入水及將產物以醋酸乙酯萃取。將有機相以 H₂O，NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為無色液體的 9.80 公克化合物 190。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ = 4.20-4.00(m, CO₂CH₂, 4H); 3.90-3.75(m, SiOCH₂, 6H); 3.70-3.60(m, SCHCO₂, 1H); 3.10-2.95(m, SCHCH₂CO₂, 1H); 2.70-2.60(m, SCHCH₂CO₂+SCH₂, 3H); 1.80-1.55(m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂, 6H); 1.55-1.15(m, SiOCH₂CH₃+CH₂, 29H); 1.00-0.80(m, CH₃, 6H); 0.80-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

實例 22：化合物 191 之製備法

將在甲乙酮(100 毫升)中的 2-溴基異丁酸十八烷基酯(28.1 公克，67.0 毫莫耳)、3-巰丙基三乙氧基矽烷(16.8 公克，67.0 毫莫耳)與固體碳酸鉀(18.5 公克，134 毫莫耳)之混合物在回流下及在氮氣下加熱 24 小時。接著加入水及將產物在醋酸乙酯中萃取。將有機相以 H₂O、NaCl 清洗，經硫酸鈉乾燥，過濾及使用旋轉蒸發器蒸發至乾燥，以供應成為黃色液體的粗產物。將粗產物藉由蒸餾出殘餘揮發

物(油浴溫度 225°C, 0.05-0.1 毫巴)而純化, 以供應含有 89%(GC-純度)之化合物 191 的 34.7 公克黃色液體殘餘物。
¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ = 4.11(t, J=6.8Hz, CO₂CH₂, 2H);
 3.82(q, J=7.2Hz, SiOCH₂, 6H); 2.63(t, J=7.2Hz, SCH₂, 2H);
 1.70-1.60(m, SCH₂CH₂+CO₂CH₂CH₂, 4H); 1.51(s, CH₃, 6H);
 1.40-1.15(m, CH₂, 30H); 1.23(t, J=7.2Hz, SiOCH₂CH₃, 9H);
 0.89(t, J=7.2Hz, CH₃, 3H); 0.75-0.65(m, SiCH₂, 2H)。

應用結果

將橡膠化合物及硫化物的特徵與以雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物(TESPD; 或來自 Degussa 之 Si 75)及 3-辛醯硫基-1-丙基三乙氧基矽烷(來自 Crompton OSi Specialities 之 NXT 矽烷)所製備者比較。如以低的孟納黏度值所例證之加工性能為角度, 本發明的新穎橡膠組成物比以 TESPd 或 NXT 矽烷所獲得者卓越。與對熱敏感及在混合期間造成過早硫化的聚硫化物矽烷(TESPT 及 TESPd)對照, 在單一步驟法中以式 I 之偶合劑處理二氧化矽不會顯示出任何不希望的橡膠分子預偶合徵兆, 允許橡膠化合物黏度維持在有利的非常低值。

在單一步驟混合程序中獲得加工安全性優勢, 其意指可安全地使用簡化法代替典型的製備用熱化學混合多步驟法(稱為非生產性混合步驟法), 該多步驟法係在加入硬化系統之前, 先摻合橡膠及各種橡膠化合成分。在應用幫助縮短加工時間的單一步驟混合法時, 以式 I 偶合劑所獲得的擴大之加工窗口得到使二氧化矽輪胎成本有重大改良的

可能性的最終結果。

實例 23：以二氧化矽填充之橡膠化合物的製備法及硫化法

橡膠組成物係使用下列所示之成分以下列方式所化合，該等成分係以每 100 份橡膠重量計之份量陳列。

將含有 103.1 份油展之 SSBR[Buna VSL 5025-1]、25 份 BR[Buna CB 24]、2.5 份 ZnO、1.0 份硬脂酸、80 份二氧化矽[來自 Degussa 之 Ultrasil 7000 GR]、5 份增塑劑(Isoftener 450)、2 份抗降解劑 6PPD(Vulkanox 4020)、1.5 份蠟(Antilux 500)及 x 份式 I 偶合劑的基本化合物裝入在 115°C 下以 75 轉/分鐘之轉片速度及 0.72 之填充係數的實驗室混合機[Werner and Pfleiderer GK 1,5E]中 15 分鐘。基本化合物的溫度為 190-200°C。連續記錄在混合期間操作轉片所需要的轉矩(Nm)與貯料溫度。在 15 分鐘混合時間的最大轉矩越低越好。

接著將硬化系統加在 60°C 下的兩個滾輪混煉機上。接著測量硫化物的物理特性。將結果總結在表 1 中。磨損阻力係根據 DIN 53516 所測量。在室溫下獲得極佳的所測量之抗撕破性。

流變曲線係在 160°C 下以振盪盤流變計(ODR)所測量。

這些橡膠化合物的孟納黏度係根據 ASTM 法 D 1646 所測量。該值係在孟納黏度計中測試橡膠所獲得。在黏度計中，使物質接受剪切力，而且物質對剪切之阻力越大，則孟納黏度值越高。黏度值係藉由使用大轉片(L)或小轉片

(S)中任一所獲得。ML(1+4)(100°C)顯示藉由在預加熱 1 分鐘及接著在 100°C 下加熱 4 分鐘之後使用大轉片所獲得的孟納黏度值。

也根據 ASTM 法 D 1646 使用機器測定橡膠混合物的燒焦特徵。將結果總結在表 1 中。孟納黏度值越低越好。

表 1:

實例	偶合劑	孟納黏度	抗撕破性 (牛頓/毫米)	磨損 (立方毫米)	相角 正切值 (tan delta) (-25°C)
23a ^{a)}	5.5phr Si 75 ^{c)}	96	3.3	91	0.65
23b ^{a)}	9.7phr NXT 矽烷 ^{d)}	102	9.4	86	0.78
23c ^{b)}	95phr 化合物 122	87	16.7	92	0.65
23d ^{b)}	11.0phr 化合物 111	83	19.4	103	0.65

註腳解釋 a)-d)參見表 3 後段。

實例 24：以二氧化矽填充之橡膠化合物的製備法及硫化法

橡膠組成物係使用下列所示之成分以下列方式所化合，該等成分係以每 100 份橡膠重量計之份量陳列。

將含有 75 份 SSBR[Buna VSI 5025-0]、25 份 BR[Buna CB 527T]、2.5 份 ZnO、1.0 份硬脂酸、80 份二氧化矽[來自 Degussa 之 Ultrasil VN3]、31 份增塑劑(Ingralen 450)、2 份抗降解劑 6PPD(Vulkanox 4020)、1.5 份蠟(Antilux 500)及 x 份偶合劑的基本化合物裝入在 125°C 下以 75 轉/分鐘

之轉片速度的實驗室混合機[MixerX Haake Pheomix3010p]中 20 分鐘。基本化合物的溫度為 167-178°C。連續記錄在混合期間操作轉片所需要的轉矩(Nm)與貯料溫度。在 15 分鐘混合時間的最大轉矩越低越好。

這些橡膠化合物的孟納黏度係根據 ASTM 法 D 1646 所測量。該值係在孟納黏度計中測試橡膠所獲得。在黏度計中，使物質接受剪切力，而且物質對剪切之阻力越大，則孟納黏度值越高。黏度值係藉由使用大轉片(L)或小轉片(S)中任一所獲得。ML(1+4)(100°C)顯示藉由在預加熱 1 分鐘及接著在 100°C 下加熱 4 分鐘之後使用大轉片所獲得的孟納黏度值。孟納黏度值越低越好。將結果總結在表 2 中。

表 2：

實例	偶合劑	孟納 黏度	在 20 分鐘混合時間 的最大轉矩
24a ^{a)}	9.70phr NXT 矽烷 ^{d)}	53	102
24b ^{b)}	9.50phr 化合物 162	34	77
24c ^{b)}	10.2phr 化合物 163	37	93
24d ^{b)}	11.0phr 化合物 164	29	72
24e ^{b)}	11.0phr 實例 4	35	89
24f ^{b)}	11.0phr 實例 5	33	84
24g ^{b)}	10.2phr 實例 6	34	81
24h ^{b)}	8.90phr 化合物 176	46	95

註腳解釋 a)-d)參見表 3 後段。

流變曲線係在 160°C 下以振盪盤流變計(ODR)所測量。

流變曲線之 T_{s2} 值 (ASTM 法 D 2084) 顯示橡膠化合物的抗燒焦性。MH 為最大轉矩。燒焦安全性 (T_{s2}) 為達到最小轉矩以上 2 單元之時間及硬化時間 (T_{95}) 為達到最小轉矩以上 95% 之 δ 轉矩的時間。式 I 化合物滿足作為偶合劑的高標準，對以二氧化矽填充之苯乙烯-丁二烯橡膠化合物具有好的抗燒焦性。將結果總結在表 3 中。

表 3

實例	偶合劑	MH (dNm)	T_{s2} (分鐘)	T_{95} (分鐘)
24a ^{a)}	9.70phr NXT 矽烷 ^{d)}	12.6	1.2	5.8
24b ^{b)}	9.50phr 化合物 162	16.5	6.7	21.7
24c ^{b)}	10.2phr 化合物 163	16.2	7.8	23.0
24d ^{b)}	11.0phr 化合物 164	15.7	6.6	20.9
24e ^{b)}	11.0phr 實例 4	14.0	8.2	23.9
24f ^{b)}	11.0phr 實例 5	14.0	8.5	23.5
24g ^{b)}	10.2phr 實例 6	14.1	7.2	22.7
24h ^{b)}	8.90phr 化合物 176	14.9	4.6	17.1

a) 比較用實例。

b) 根據本發明的實例。

c) Si75(RTM) 為來自 Degussa 之雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物或 TESPD。

d) NXT 矽烷(RTM) 為來自 Crompton Osi Specialities 之 3-辛醯硫基-1-丙基三乙氧基矽烷。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

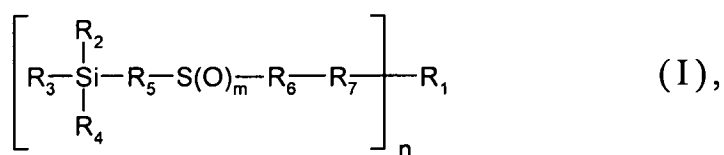
十、申請專利範圍：

1. 一種製造具有改良加工性能之填充橡膠化合物之方法，其包含在單一步驟中混合

a) 橡膠，

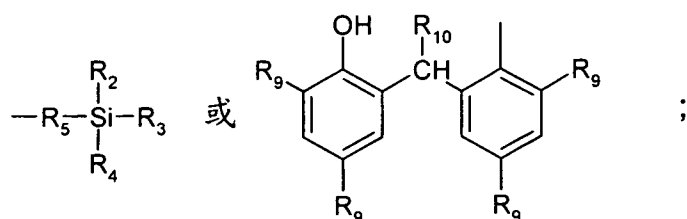
b) 白色強化填充劑，其為二氧化矽或氧化鋁，或二氧化矽與氧化鋁之混合物，及

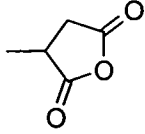
c) 式 I 之偶合劑



其中當 n 為 1 時，則

R_1 為氫， C_1 - C_{25} 烷基，以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_{25} 烷基；以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基； C_5 - C_{12} 環烷基， C_2 - C_{25} 烯基，未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基； C_7 - C_{12} 苯氧基烷基，未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基；

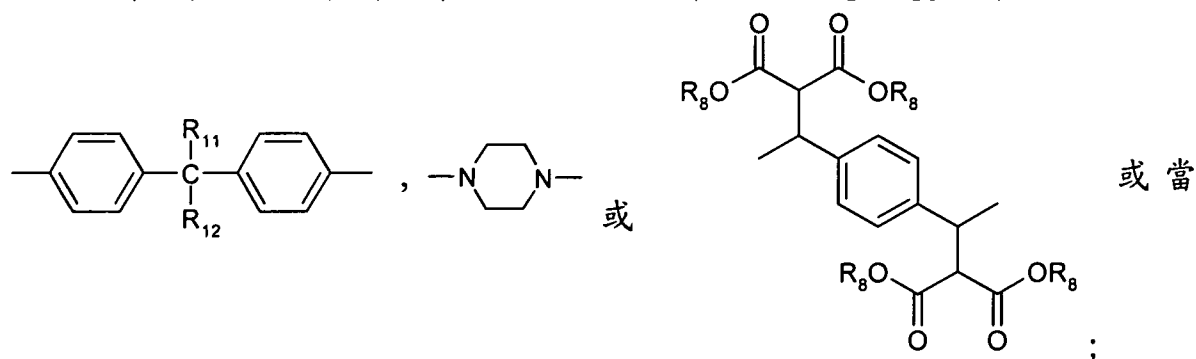


或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-CN$ 、 $-SOR_8$ 、 $-SO_2R_8$ 、 $-NO_2$ 或 $-COR_8$ ；或當 R_6 及 R_7 二者為直鍵時，則 R_1 為  ;

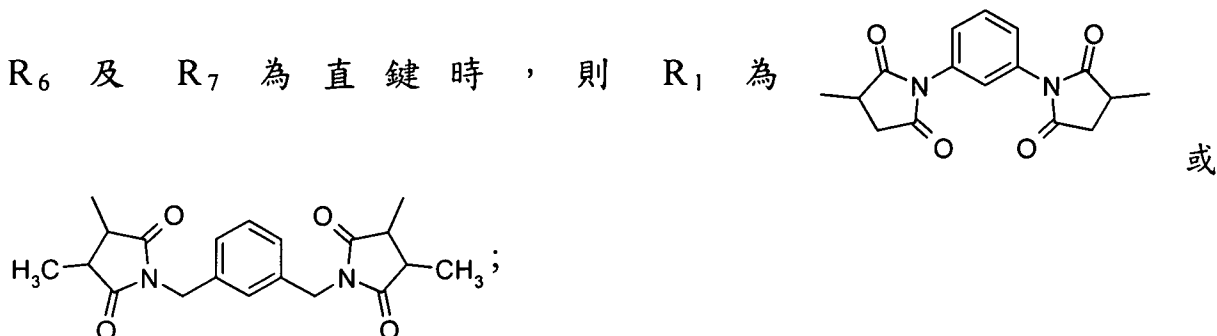
當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1 - C_{25} 伸烷基，以 C_1 - C_4 烷基取代之 C_1 - C_{25} 伸烷

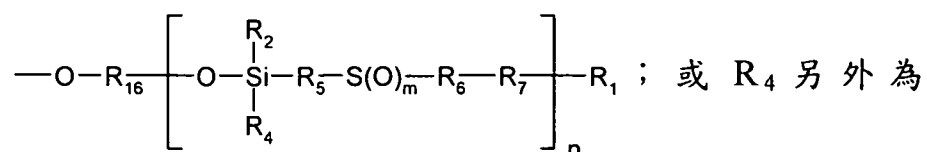
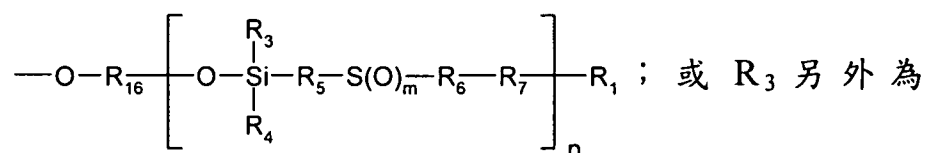
基；以 C_1 - C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2 - C_{25} 伸烷基；以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2 - C_{25} 伸烷基、

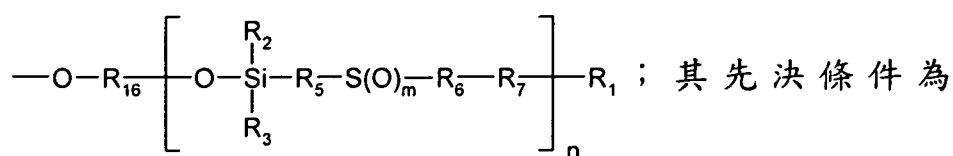


R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_9 苯烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{25} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_2 - C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；或 R_2 、 R_3 及 R_4 中至少二個為 $-O-R_{15}-O-$ ；或 R_2 另外為





R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{25} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_2 - C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1 - C_{25} 伸烷基、 C_5 - C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1 - C_{25} 伸烷基、或以 C_1 - C_{25} 烷基取代之 C_1 - C_{25} 伸烷基、 C_2 - C_{25} 烷氧羰基、 C_3 - C_{25} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、 C_2 - C_{25} 炔基、 C_7 - C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1 - C_5 烷基；

R_{10} 為氫或 C_1 - C_4 烷基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1 - C_{12} 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5 - C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1 - C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

R_{15} 為 C_1-C_{25} 伸烷基或以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基；

R_{16} 為 C_1-C_{25} 伸烷基或以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

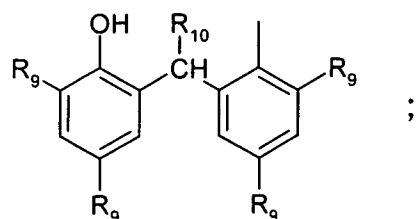
m 為 0、1 或 2；及

n 為 1 或 2；或式 I 化合物之寡聚合水解產物。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，

其中當 n 為 1 時，則

R_1 為氫， C_1-C_{25} 烷基，以呋喃基、嗎啉、 C_1-C_4 二烷基胺基、 C_1-C_4 三烷基銨或 M^+-O_3S- 取代之 C_1-C_{25} 烷基；以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基； C_5-C_{12} 環烷基， C_2-C_{25} 烯基，未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基， C_7-C_{12} 苯氧基烷基，未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基； $-\text{R}_5-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_4)-\text{R}_3$ 或

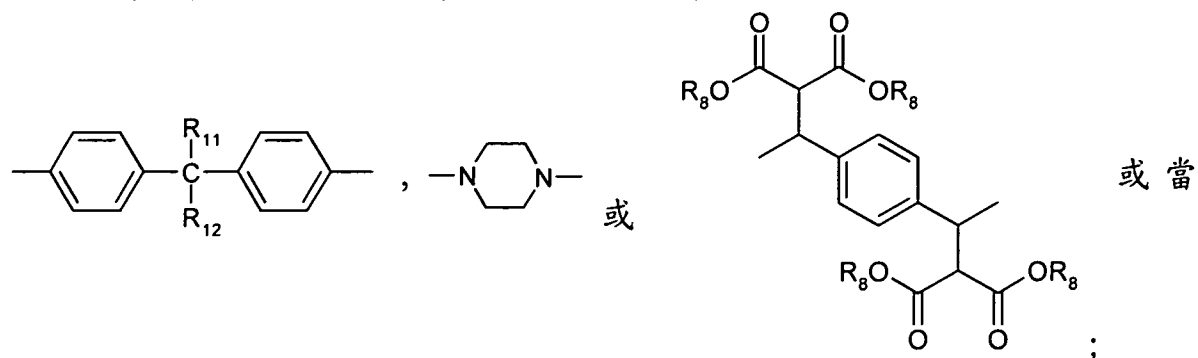


或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SOR}_8$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_8$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{COR}_8$ ；

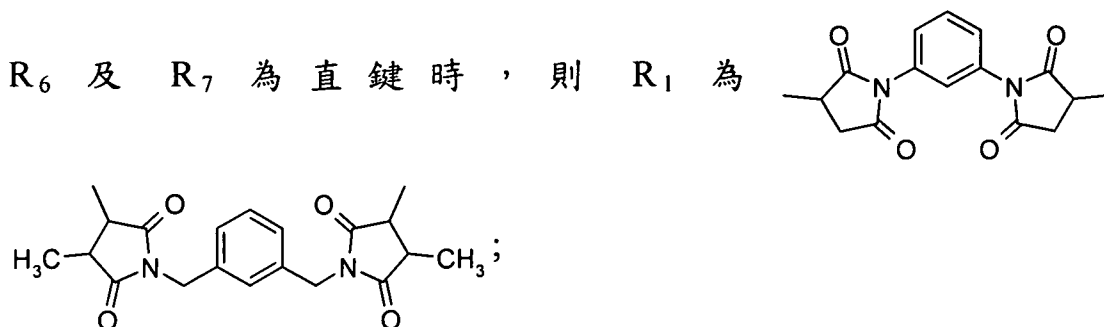
當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、以氧、

硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、



R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基、 C_7-C_9 苯烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；其先決條件為 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_5-C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1-C_{25} 伸烷基、或以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_2-C_{25} 烷氧羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、 C_2-C_{25} 炔基、 C_7-C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1-C_5 烷基；

R_{10} 為氫或 C_1-C_4 烷基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5-C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1-C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

m 為 0、1 或 2；及

n 為 1 或 2；或式 I 化合物之寡聚合水解產物。

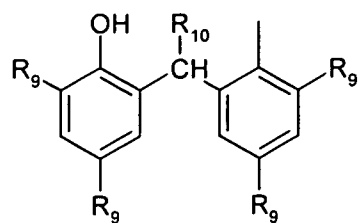
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中

當 n 為 1 時，則

R_1 為氫、 C_1-C_{18} 烷基、以呋喃基、嗎啉、 C_1-C_4 二烷基胺基、 C_1-C_4 三烷基銨或 M^+O_3S- 取代之 C_1-C_{18} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{18} 烷基、 C_5-C_8 環烷基、 C_2-C_{18} 烯基、未經取代或

經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_{10} 苯氧基烷基、未經取代或

經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基、 $-\text{R}_5-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_4)-\text{R}_3$ 或

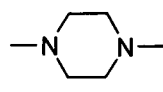
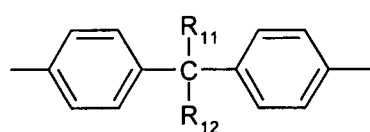


；或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SOR}_8$ 、

$-\text{SO}_2\text{R}_8$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{COR}_8$ ；

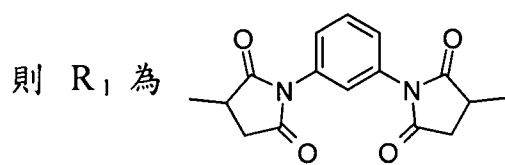
當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1 - C_{18} 伸烷基、以 C_1 - C_4 烷基取代之 C_1 - C_{18} 伸烷基、以 C_1 - C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2 - C_{18} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2 - C_{18} 伸烷基、

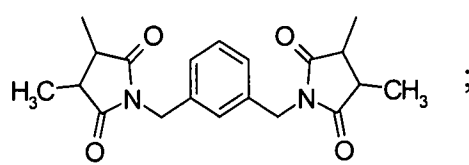


；或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，

或



，或



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_{18} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_8 環烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_9 苯烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_8 環烷氧基、 C_2 - C_{18} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯基烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{18} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_{18} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{18} 烷氧基、 C_5 - C_8 環烷氧基、 C_2 - C_{18} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯基烷氧基

基、鹵素、 C_2-C_{18} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1-C_{18} 伸烷基、 C_5-C_8 伸環烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1-C_{18} 伸烷基、或以 C_1-C_{18} 烷基取代之 C_1-C_{18} 伸烷基、 C_2-C_{18} 烷氧羰基、 C_3-C_{18} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{18} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{18} 烷基、 C_5-C_8 環烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1-C_5 烷基；

R_{10} 為氫或甲基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1-C_8 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5-C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1-C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_8 烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

m 為 0、1 或 2；及

n 為 1 或 2。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R_2 、 R_3 及 R_4

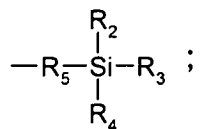
彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R_5 為 C_2 - C_4 伸烷基。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中

當 n 為 1 時，則

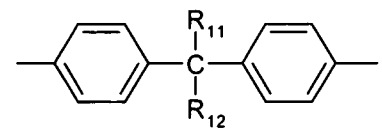
R_1 為氫， C_1 - C_{18} 烷基，以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_{12} 烷基，以氧間斷之 C_2 - C_{12} 烷基；環己基， C_4 - C_{12} 烯基，苯基， C_7 - C_{10} 苯氧基烷基，未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基；



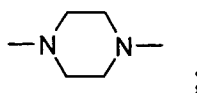
或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SOR}_8$ 或 $-\text{SO}_2\text{R}_8$ ；

當 n 為 2 時，則

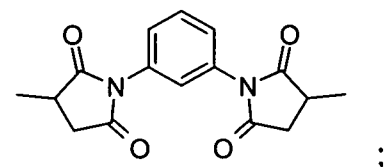
R_1 為 C_2 - C_{12} 伸烷基，以甲基取代之 C_2 - C_{12} 伸烷基，以甲基取代及以氧間斷之 C_2 - C_{12} 伸烷基，以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_4 - C_{12} 伸烷基；



或



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_8 烷基，以氧間斷之 C_4 - C_8 烷基，環己基， C_2 - C_{12} 烯基，苯甲基， C_1 - C_8 烷氧基，以氧

間斷之 C_3-C_8 烷氧基，環己氧基， C_2-C_{12} 烯氧基，苯氧基，
 苯甲氧基，氯基，溴基， C_2-C_8 烷酯氧基或苯甲酯氧基；其
 先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_8 烷氧基，以氧
 間斷之 C_3-C_8 烷氧基，環己氧基， C_2-C_{12} 烯氧基，苯氧基，
 苯甲氧基，氯基，溴基， C_2-C_8 烷酯氧基或苯甲酯氧基；

R_5 為 C_2-C_8 伸烷基、伸環己基或伸苯基；

R_6 為直鍵、 C_1-C_8 伸烷基、或以 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_8
 伸烷基、 C_2-C_8 烷氧羰基、 C_3-C_8 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為
 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{12} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{12} 烷基、環己基、
 C_2-C_{12} 烯基、 C_2-C_{12} 炔基、苯甲基或苯基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1-C_8 烷基，或 R_{11} 及 R_{12} 和
 與彼等鍵結之碳原子一起形成環亞己基環，其未被取代或
 被從 1 至 3 個甲基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_4 烷基；

M 為鈉或鉀；

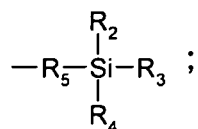
m 為 0 或 1；及

n 為 1 或 2。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中

當 n 為 1 時，則

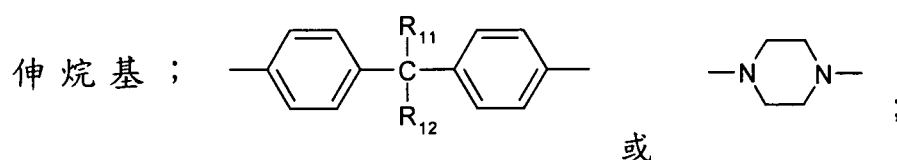
R_1 為氫， C_1 - C_{18} 烷基，以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基胺基、 C_1 - C_4 三烷基胺或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_8 烷基，以氧間斷之 C_2 - C_8 烷基；環己基， C_4 - C_{10} 烯基，苯基， C_7 - C_{10} 苯氧基烷基，未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之 C_7 - C_9 雙環烷基；



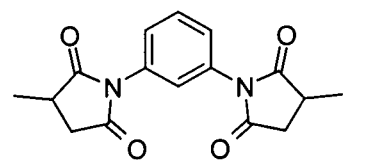
或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-CN$ 、 $-SOR_8$ 或 $-SO_2R_8$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2 - C_8 伸烷基，以甲基取代之 C_2 - C_8 伸烷基；以甲基取代及以氧間斷之 C_2 - C_{10} 伸烷基；以氧或硫間斷之 C_4 - C_{12}



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基、環己基、 C_2 - C_6 烯基、苯甲基、 C_1 - C_4 烷氧基、環己氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、苯氧基、苯甲氧基、氯基、 C_2 - C_4 烷醯氧基或苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基、環己氧基、 C_2 - C_6 烯氧基、苯氧基、苯甲氧基、氯基、 C_2 - C_4 烷醯氧基或苯甲醯氧基；

R_5 為 C_2 - C_6 伸烷基或環伸己基；

R_6 為直鍵、 C_1 - C_6 伸烷基、或以甲基取代之 C_1 - C_6 伸烷基、 C_2 - C_6 烷氧羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為

1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_8 烷基或 C_2-C_{12} 烯基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1-C_6 烷基；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或甲基；

M 為鈉或鉀；

m 為 0；及

n 為 1 或 2。

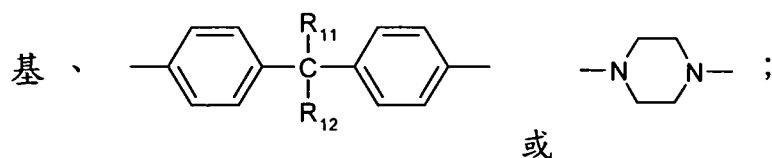
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中

當 n 為 1 時，則

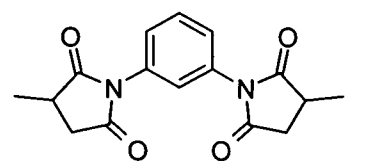
R_1 為氫， C_1-C_{18} 烷基，以呋喃基、嗎啉、 C_1-C_4 二烷基胺基、 C_1-C_4 三烷基銨或 M^+-O_3S- 取代之 C_1-C_4 烷基，以氧間斷之 C_2-C_6 烷基，環己基， C_4-C_{10} 烯基，苯基； C_7-C_9 苯氧基烷基，未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基、
 $-\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}-\text{R}_3$ ；或當 R_7 為直鍵時，則 R_1 為 $-\text{CN}$ ；

當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_2-C_6 伸烷基、以甲基取代之 C_2-C_4 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C_4-C_8 伸烷基、以氧間斷之 C_4-C_8 伸烷基、



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



- R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基；
- 其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_4 烷氧基；
- R_5 為 C_2 - C_4 伸烷基；
- R_6 為直鍵、 C_1 - C_3 伸烷基、或以甲基取代之 C_1 - C_3 伸烷基、 C_2 - C_3 烷氧羰基、 C_3 - C_6 烷氧基羰烷基或苯基；
- R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當 R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；
- R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基；
- R_{13} 為氧或 $-\text{N}(R_{14})-$ ；
- R_{14} 為氫；
- M 為鉀；
- m 為 0；及
- n 為 1 或 2；或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包含在高達 180 °C 之溫度下混合。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中組份(b)係以組份(a)的重量為基準計 1 至 80% 之量存在。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中組份(c) 係以組份(a)的重量為基準計 0.01 至 10% 之量存在。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，除了組份(a)及(b)之外，其包含另外的添加劑。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其包含一或多種選自由顏料、染料、均化輔助劑、分散劑、增塑劑、硫化

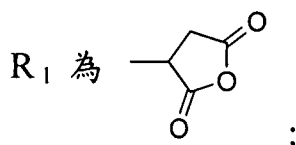
活化劑、硫化加速劑、硫化劑、電荷控制劑、黏著促進劑、抗氧化劑及光穩定劑所組成的群組作為另外的添加劑。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其包含酚系抗氧化劑、亞胺酸抗氧化劑、有機亞磷酸酯或亞膦酸酯及/或硫代協乘劑作為另外的添加劑。

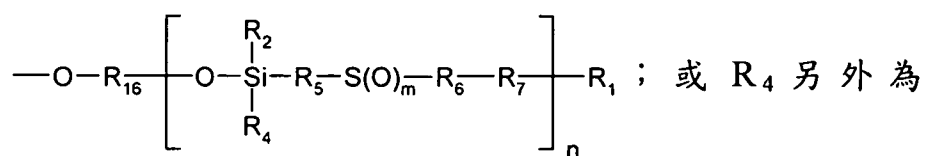
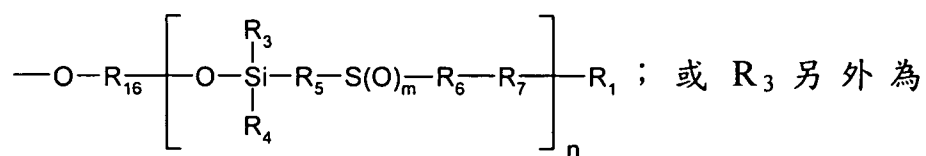
15. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在式 I 的偶合劑中，

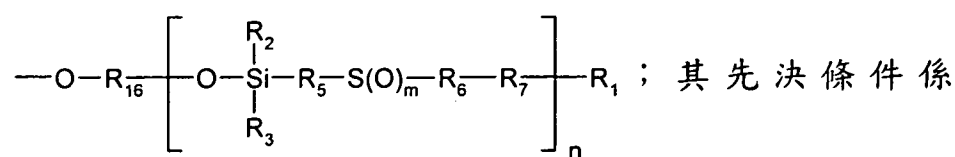
n 為 1；

R_6 及 R_7 為直鍵；



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1 - C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基； C_5 - C_{12} 環烷基、 C_2 - C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_9 苯烷基、 C_1 - C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{25} 烷氧基； C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_2 - C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；或 R_2 、 R_3 及 R_4 中至少二個為 $-O-R_{15}-O-$ ；或 R_2 另外為





R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1 - C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3 - C_{25} 烷氧基、 C_5 - C_{12} 環烷氧基、 C_2 - C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7 - C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2 - C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

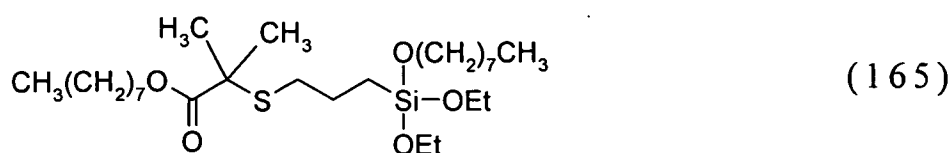
R_5 為 C_1 - C_{25} 伸烷基、 C_5 - C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之伸苯基；

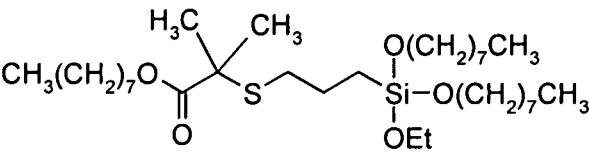
R_{15} 為 C_1 - C_{25} 伸烷基或以 C_1 - C_{25} 烷基取代之 C_1 - C_{25} 伸烷基；

R_{16} 為 C_1 - C_{25} 伸烷基或以 C_1 - C_{25} 烷基取代之 C_1 - C_{25} 伸烷基；

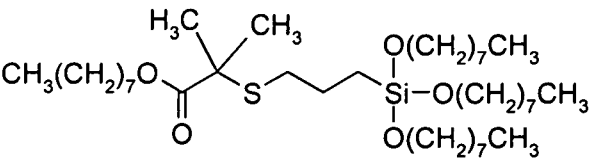
m 為 0；或式 I 化合物之寡聚合水解產物。

16. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中偶合劑為下式的化合物：式 (165)、(166)、(167)、(169)、(170)、(171)、(172)、(173)、(174)、(175)、(176)、(177)、(178)、(179)、(181)、(183)、(184)、(185)、(190)、(197)、(198)、(199)、(200)、(201)、(202)、(203)、(204)、(205)、(206)、(207)、(208)、(209)、(210)、(211)、(212)、(213)、(214)、(215)、(216)、(217)、(218)、(219)、(220) 或 (221)

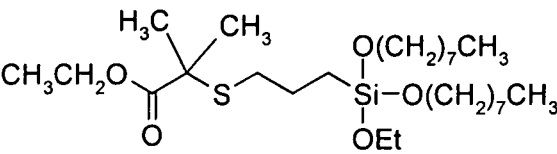




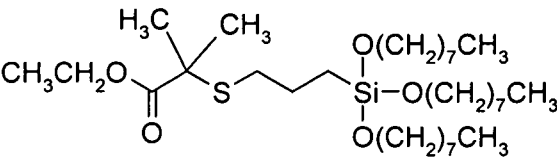
(166)



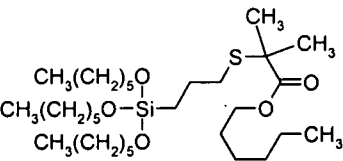
(167)



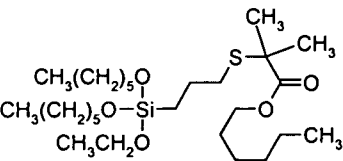
(169)



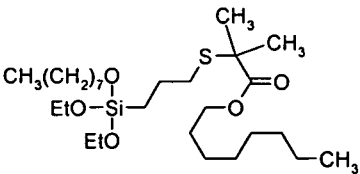
(170)



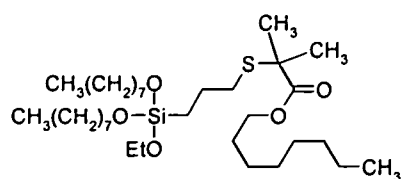
(171)



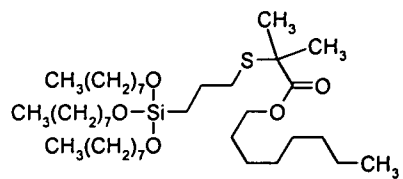
(172)



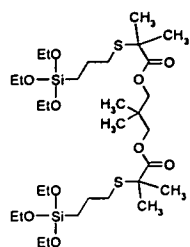
(173)



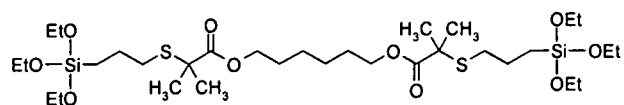
(174)



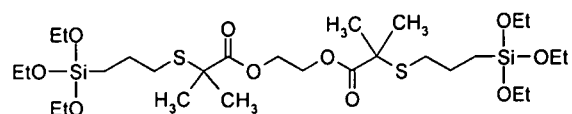
(175)



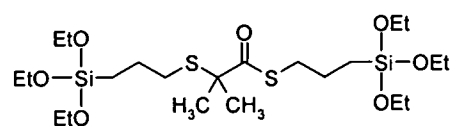
(176)



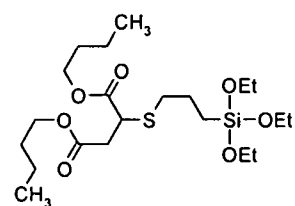
(177)



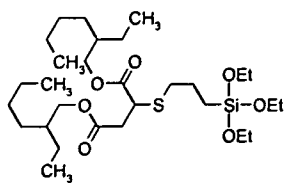
(178)



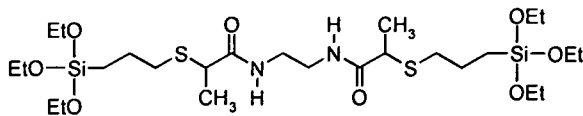
(179)



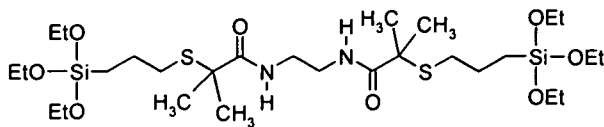
(181)



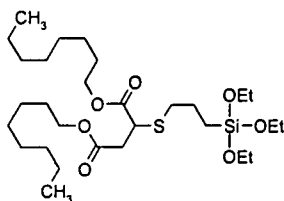
(183)



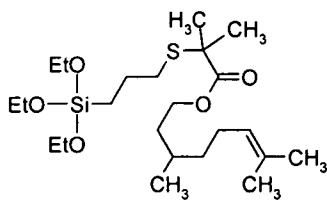
(184)



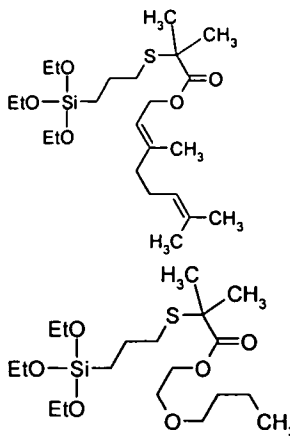
(185)



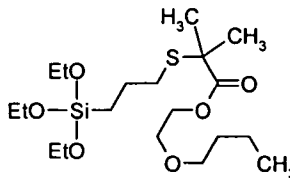
(190)



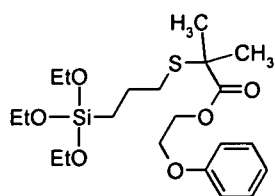
(197)



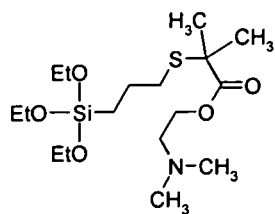
(198)



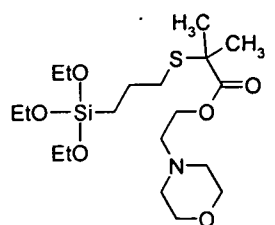
(199)



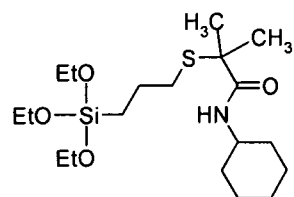
(200)



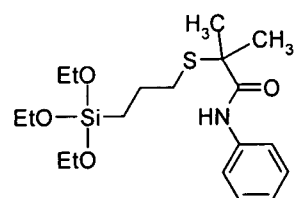
(201)



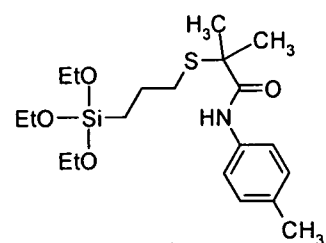
(202)



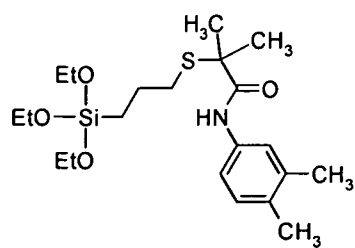
(203)



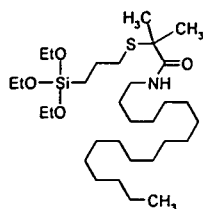
(204)



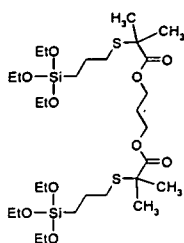
(205)



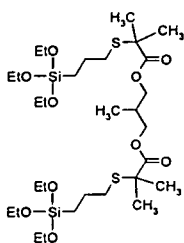
(206)



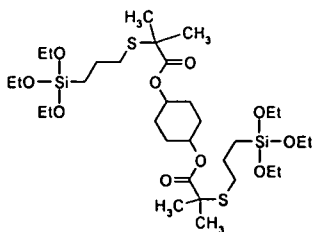
(207)



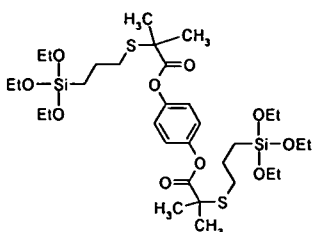
(208)



(209)

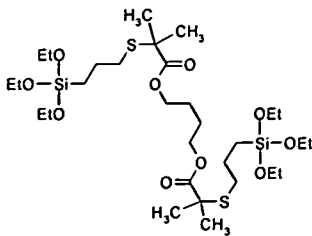


(210)

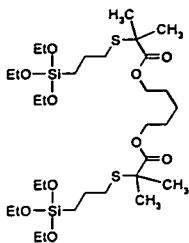


(211)

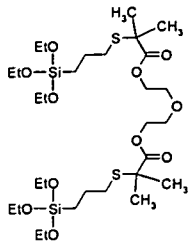
102 年 12 月 31 日修正替換



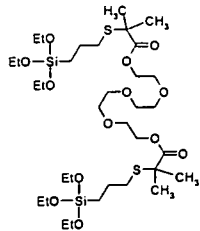
(212)



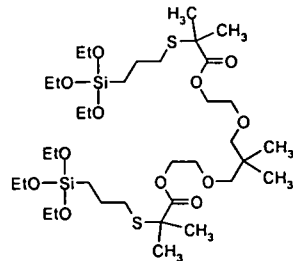
(213)



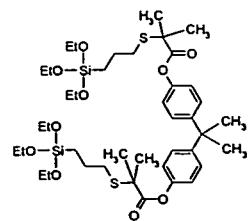
(214)



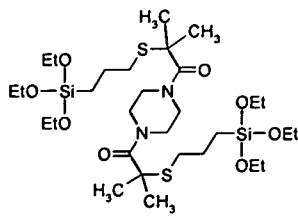
(215)



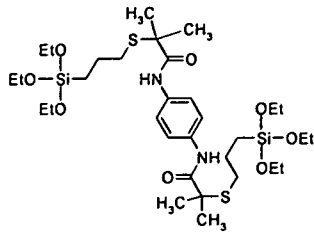
(216)



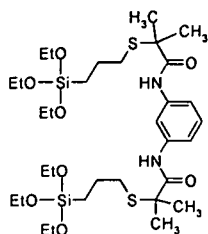
(217)



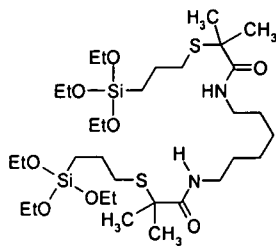
(218)



(219)

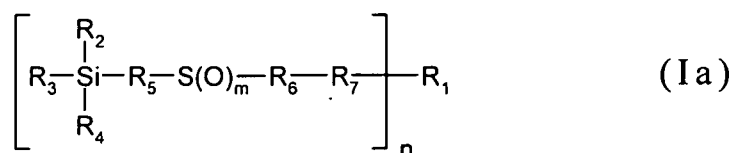


(220)



(221)。

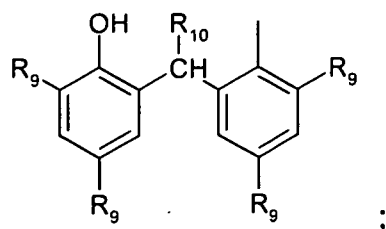
17.一種式 Ia 化合物，



其中當 n 為 1 時，則

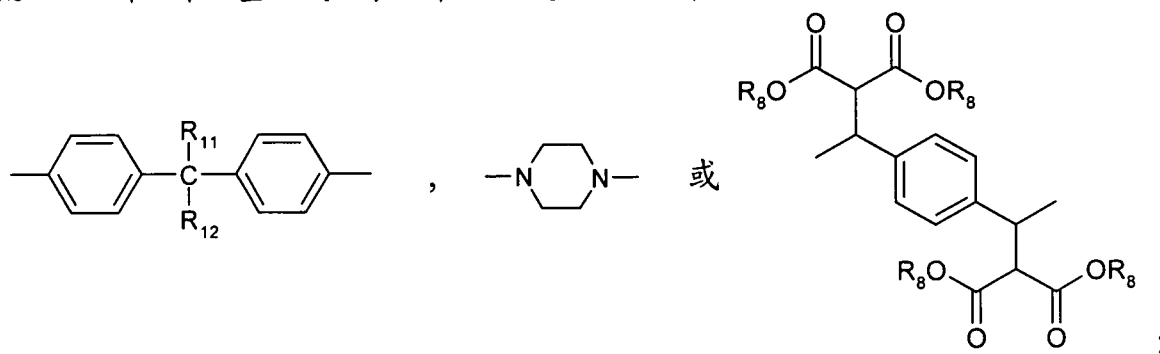
R_1 為氫， C_1 - C_{25} 烷基，以呋喃基、嗎啉、 C_1 - C_4 二烷基基、 C_1 - C_4 三烷基銨或 M^+O_3S -取代之 C_1 - C_{25} 烷基，以氧間斷之 C_2 - C_{25} 烷基， C_5 - C_{12} 環烷基， C_2 - C_{25} 烯基，未經取代或經 C_1 - C_4 烷基取代之苯基、 C_7 - C_{12} 苯氧基烷基，未經取代或

經 C_1-C_4 烷基取代之 C_7-C_9 雙環烷基、 $-R_5-\overset{\overset{R_2}{|}}{\underset{\underset{R_4}{|}}{\text{Si}}}-R_3$ 或

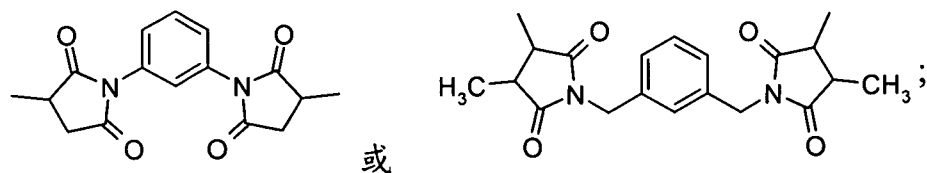


當 n 為 2 時，則

R_1 為 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、以 C_1-C_4 烷基取代及以氧間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、以氧、硫、伸苯基或環伸己基間斷之 C_2-C_{25} 伸烷基、



或當 R_6 及 R_7 為直鍵時，則 R_1 為



R_2 、 R_3 及 R_4 彼此獨立為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基、 C_7-C_9 苯烷基、 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代

或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；其先決條件係 R_2 、 R_3 或 R_4 中至少一個為 C_1-C_{25} 烷氧基、以氧間斷之 C_3-C_{25} 烷氧基、 C_5-C_{12} 環烷氧基、 C_2-C_{25} 烯氧基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯氧基、 C_7-C_9 苯烷氧基、鹵素、 C_2-C_{25} 烷醯氧基或未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯甲醯氧基；

R_5 為 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_5-C_{12} 伸環烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之伸苯基；

R_6 為直鍵、以 C_1-C_{25} 烷基取代之 C_1-C_{25} 伸烷基、 C_2-C_{25} 烷氧羰基、 C_3-C_{25} 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為直鍵或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_{13}$ ，其先決條件係當 R_7 為直鍵及 n 為 1 時，則 R_6 不為直鍵；且其先決條件係當

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-R_{13}$ 時，則 R_6 不為直鍵；

R_8 為 C_1-C_{25} 烷基、以氧間斷之 C_2-C_{25} 烷基、 C_5-C_{12} 環烷基、 C_2-C_{25} 烯基、 C_2-C_{25} 炔基、 C_7-C_9 苯烷基、未經取代或經 C_1-C_4 烷基取代之苯基；

R_9 為 C_1-C_5 烷基；

R_{10} 為氫或 C_1-C_4 烷基；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫、 CF_3 、 C_1-C_{12} 烷基或苯基，或 R_{11} 及 R_{12} 和與彼等鍵結之碳原子一起形成 C_5-C_8 環亞烷基環，其未被取代或被從 1 至 3 個 C_1-C_4 烷基取代；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

M 為鈉、鉀或銨；

m 為 1 或 2；及

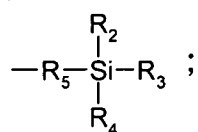
n 為 1 或 2；或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物；

其先決條件係三甲氧基[3-[(1-甲乙基)磺醯基]丙基]矽烷及三甲氧基[3-[(第三-十二烷基)亞磺醯基]丙基]矽烷被排除。

18. 根據申請專利範圍第 17 項之化合物，其中

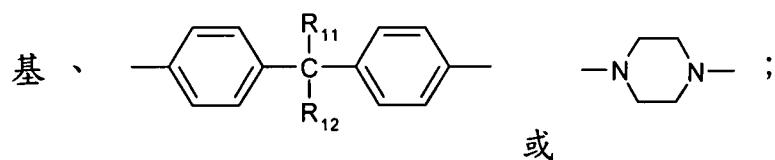
當 n 為 1 時，則

R₁ 為氫、C₁-C₁₈ 烷基、以呋喃基、嗎啉、C₁-C₄ 二烷基胺基、C₁-C₄ 三烷基銨或 M⁺-O₃S-取代之 C₁-C₄ 烷基、以氧間斷之 C₂-C₆ 烷基、環己基、C₄-C₁₀ 烯基、苯基、C₇-C₉ 苯氧基烷基、未經取代或經 C₁-C₄ 烷基取代之 C₇-C₉ 雙環烷基或



當 n 為 2 時，則

R₁ 為 C₂-C₆ 伸烷基、以甲基取代之 C₂-C₄ 伸烷基、以甲基取代及以氧間斷之 C₄-C₈ 伸烷基、以氧間斷之 C₄-C₈ 伸烷基、



R₂、R₃ 及 R₄ 彼此獨立為 C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 烷氧基；其先決條件係 R₂、R₃ 或 R₄ 中至少一個為 C₁-C₄ 烷氧基；

R₅ 為 C₂-C₄ 伸烷基；

R₆ 為以甲基取代之 C₁-C₃ 伸烷基、C₂-C₃ 烷氧羰基、C₃-C₆ 烷氧基羰烷基或苯基；

R_7 為 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-R_{13}-$ ；

R_{11} 及 R_{12} 彼此獨立為氫或 C_1-C_4 烷基 ；

R_{13} 為氧或 $-N(R_{14})-$ ；

R_{14} 為氫 ；

M 為鉀 ；

m 為 1 ； 及

n 為 1 或 2 ； 或式 Ia 化合物之寡聚合水解產物 。

19. 一種具有好的加工性能的橡膠組成物，其包含

a) 易受氧化、熱、動力、以光-及/或臭氧-誘發之降解影響的橡膠，

b) 白色強化填充劑，其為二氧化矽或氧化鋁，或二氧化矽與氧化鋁之混合物，及，

c) 根據申請專利範圍第 17 項之式 Ia 之化合物。

20. 一種確保白色強化填充劑與以白色填充劑強化之橡膠組成物偶合之方法，白色強化填充劑為二氧化矽或氧化鋁，或二氧化矽與氧化鋁之混合物，其包含使至少一種根據申請專利範圍第 17 項之式 Ia 之化合物併入橡膠中及接著硫化組成物。

21. 一種根據申請專利範圍第 17 項之式 Ia 化合物作為確保白色強化填充劑與橡膠偶合的偶合劑之用途，白色強化填充劑為二氧化矽或氧化鋁，或二氧化矽與氧化鋁之混合物。

十一、圖式：

102 年 12 月 31 日修正替換

無

