



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I476236 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：098136177

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : *C08K5/37 (2006.01)* *C08K5/372 (2006.01)*
C08K3/00 (2006.01) *C08L21/00 (2006.01)*
C07C321/06 (2006.01) *C07C327/22 (2006.01)*

(30)優先權：2008/10/30 美國 12/290,368

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

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

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 5328949

US 6291572B1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

含硫的環狀脂族化合物、具有含硫的環狀脂族化合物之經填充的硫可硬化彈性體之組成物、及由彼製得的物件

SULFUR-CONTAINING CYCLOALIPHATIC COMPOUND, FILLED SULFUR-VULCANIZABLE
 ELASTOMER COMPOSITION CONTAINING SULFUR-CONTAINING CYCLOALIPHATIC
 COMPOUND AND ARTICLES FABRICATED THEREFROM

(57)摘要

一種用作為經填充的硫可硬化彈性體之組成物的交聯劑之含硫的環狀脂族化合物係以下列通式代表：



其中 G 係選自：

-含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及

-n 價的飽和單環狀聚矽氧[RSiO-]_n [R₂ SiO-]_p 基團；其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數，其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子，及當 G 為具 6 個碳原子之非鹵化飽和單環狀脂族基團時，n 不可為 3。

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



wherein G is selected from the group consisting of:

- saturated, monocyclic aliphatic group of valence n containing from 5 to 12 carbon atoms and optionally containing at least one halogen, and
- saturated monocyclic silicone $[\text{RSiO-}]_n [\text{R}_2 \text{SiO-}]_p$ group of valence n; wherein each R independently is a hydrogen or monovalent hydrocarbon of up to 20 carbon atoms; each occurrence of subscripts a and b independently is an integer wherein a is 2 to 6 and b is 0 or 1; p is an integer of from 0 to 3; and, n is an integer of from 3 to 6, with the provisos that when b is 0, R is a hydrogen atom, and when G is a non-halogenated, saturated monocyclic aliphatic group of 6 carbon atoms, n cannot be 3.

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98136177

C07C 9/00 (2006.01)

※申請日：98 年 10 月 26 日

※IPC 分類：

C07C 9/00 (2006.01)

C07C 9/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

C07C 9/00 (2006.01)

含硫的環狀脂族化合物、具有含硫的環狀脂族化合物之經填充的硫可硬化彈性體之組成物、及由彼製得的物件

C07C 9/00 (2006.01)

Sulfur-containing cycloaliphatic compound, filled sulfur-vulcanizable elastomer composition containing sulfur-containing cycloaliphatic compound and articles fabricated therefrom

C07C 9/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種用作為經填充的硫可硬化彈性體之組成物的交聯劑之含硫的環狀脂族化合物係以下列通式代表：

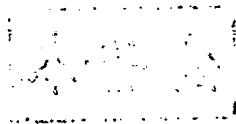


其中 G 係選自：

-含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及

-n 價的飽和單環狀聚矽氧 [RSiO-]_n[R₂SiO-]_p 基團；

其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數，其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子，及當 G 為具 6 個碳原子之非鹵化飽和單環狀脂族基團時，n 不可為 3。



三、英文發明摘要：

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



wherein G is selected from the group consisting of:

- saturated, monocyclic aliphatic group of valence n containing from 5 to 12 carbon atoms and optionally containing at least one halogen, and
- saturated monocyclic silicone $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_p$ group of valence n;

wherein each R independently is a hydrogen or monovalent hydrocarbon of up to 20 carbon atoms; each occurrence of subscripts a and b independently is an integer wherein a is 2 to 6 and b is 0 or 1; p is an integer of from 0 to 3; and, n is an integer of from 3 to 6, with the provisos that when b is 0, R is a hydrogen atom, and when G is a non-halogenated, saturated monocyclic aliphatic group of 6 carbon atoms, n cannot be 3.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種含硫的環狀脂族化合物及含有機硫化合物作為交聯劑（硫化劑）之經填充的硫可硬化之組成物、以及由此等組成物製得的物件，諸如輪胎、輪胎面、防風雨蓋縫條、水管、皮帶、封條、墊片、鞋底及類似物。

【先前技藝】

元素硫常被用作為不飽和二烯彈性體（橡膠）之硫化劑。以硫形成的交聯物主要為增加彈性體硫化橡膠的熱安定性之多硫交聯劑。

已知具有含硫的反應性基團之有機化合物作為二烯橡膠的硫化劑之用途。這些有機硫化合物常僅含有兩種與橋連基團以化學鍵結的二硫胺甲酸酯或硫磺酸酯基團。由此等化合物提供的少數連結點導致不當的二烯橡膠交聯，因此無法達成展現滿意的耐磨性、牽引力與滾動阻力之平衡的硫化橡膠。在其中超過兩種以上的二硫胺甲酸酯或硫磺酸酯基團與橋連基團以化學鍵結的實例中，橋連基團常含有不安定的鍵聯（諸如醚或酯鍵聯）或缺乏消散能量所必要之可撓性，而此能量可能在經交聯（硬化）的彈性體遭受機械應力時擴展裂紋。

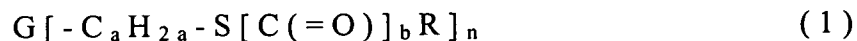
可能希望具有用於硫可硬化彈性體之交聯劑，以改進由彼製造之物件的耐磨性質，例如防風雨蓋縫條、水管、皮帶、封條、墊片、鞋底、輪胎及輪胎組件，尤其改進耐

撕裂性及耐磨料磨損性，同時維持硬度、在高於 40℃ 之溫度較低的 $\tan \delta$ 值及在從 5℃ 至 -15℃ 之溫度下增加的 $\tan \delta$ 值。

【發明內容】

發明總論

本發明的一個觀點係指向具有下列通式 (1) 之含硫的環狀脂族化合物：



其中 G 係選自：

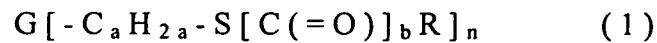
- 含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及
- n 價的飽和單環狀聚矽氧 $[RSiO-]_n [R_2SiO-]_p$ 基團；

其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數，其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子，及當 G 為具 6 個碳原子之非鹵化飽和單環狀脂族基團時，n 不可為 3。

根據本發明的另一觀點，其係提供一種可硬化之經填充的彈性體組成物，其包含：

- (i) 至少一種硫可硬化彈性體；
- (ii) 至少一種微粒填充劑；及
- (iii) 交聯有效量之至少一種具有下列通式 (1) 之

含硫的環狀脂族化合物，其係作為硫可硬化彈性體（i）之交聯劑：



其中 G 係選自：

- 含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及
- n 價的飽和單環狀聚矽氧 [RSiO-]_n[R₂SiO-]_p 基團；

其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數，其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子。

根據本發明的又另一觀點，諸如輪胎或輪胎組件（諸如輪胎面）、水管、皮帶、封條、墊片及類似物之物件係藉由將定量的上述可硬化之經填充的彈性體組成物模塑成所欲物件之形狀且隨後將組成物硬化而製得。

在本文的說明書及申請專利範圍中，應瞭解下列術語及詞句係如下述所指示。

術語“彈性體”與“橡膠”為同義字且因此可交換。

詞句“偶合劑”意謂能夠在可硫化彈性體與其填充劑之間建立有效的化學及／或物理鍵之劑。有效的偶合劑具有能夠與填充劑以物理及／或化學鍵結之官能基，例如在偶合劑的矽原子與填充劑的表面羥基（OH）基團之間形成表面-O-Si 鍵，例如矽氧烷（在矽石的情況中，當表面

含有矽醇時）及例如硫原子（由於硫化（硬化）使其能夠與彈性體以物理及／或化學鍵結）。

詞句“填充劑”意謂一種添加至彈性體以延展彈性體或加強彈性體網狀結構之物質。強化用填充劑為其模數比彈性體組成物的有機聚合物更高且當彈性體受到應變時能吸收來自有機聚合物的應力之材料。填充劑包括纖維、微粒及薄片狀結構，且可由無機材料（諸如矽酸鹽、矽石、黏土、陶瓷、碳、矽藻土）及有機材料（諸如有機聚合物）所組成。填充劑基本上可對與其混合的其他成分具惰性，或可與其具反應性。

詞句“微粒填充劑”意謂一種形成聚集物或黏聚物的粒子或粒子群。在本文有用的微粒填充劑基本上可對與其混合的偶合劑（例如，矽烷偶合劑）具惰性，或可與其具反應性。

術語“載劑”意謂一種多孔聚合物或高表面積填充劑，其具有高吸附或吸收能力，且能夠攜帶至多 75% 之液體成分且同時維持其自由流動及乾燥性質。在本文有用的載劑基本上對矽烷偶合劑具有惰性且在添加至硫可硬化彈性體之組成物時能夠釋出或解吸收液體。

除了的操作實例中或有其他另外的指示以外，應瞭解在說明書及申請專利範圍中所陳述之所有表示材料量、反應條件、時間期間、材料的量化性質等等的數字在所有的實例中以術語“約”予以修飾。

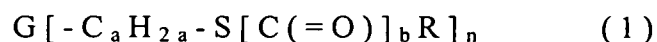
應瞭解在本文所引述之任何數字範圍包括在該範圍內

所有的子範圍及此等範圍或子範圍內的各種端點之任何組合。

更應瞭解以附屬於結構性、組成性及／或功能性相關之化合物、材料或物質群組而明確地或暗示地揭示於說明書中及／或引述於申請專利範圍中的任何化合物、材料或物質包括該群組的個別代表及其所有的組合。

發明的詳細說明

本發明的一個觀點係指向具有下列通式(1)之含硫的環狀脂族化合物：



其中 G 係選自：

- 含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及
- n 價的飽和單環狀聚矽氧 [RSiO-]_n[R₂SiO-]_p 基團；

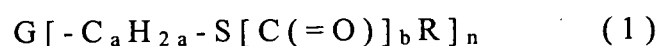
其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數，其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子，及當 G 為具 6 個碳原子之非鹵化飽和單環狀脂族基團時，n 不可為 3。

在本發明的一個特定具體例中，G 係選自 n 價的飽和單環狀聚矽氧 [RSiO-]_n[R₂SiO-]_p 基團。

根據本發明的另一觀點，其係提供一種可硬化之經填

充的彈性體組成物，其包含：

- (i) 至少一種硫可硬化彈性體；
- (ii) 至少一種微粒填充劑；及
- (iii) 交聯有效量之至少一種具有下列通式 (1) 之含硫的環狀脂族化合物，其係作為硫可硬化彈性體 (i) 之交聯劑：



其中 G 係選自：

- 含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及
- n 價的飽和單環狀聚矽氧 [RSiO-]_n [R₂SiO-]_p 基團；

其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數，其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子。

詞句“單價烴基”意謂已移出一個氫原子的任何烴基且包括烷基、烯基、炔基、環烷基、環烯基、環炔基、芳基、芳烷基及芳烴基。

術語“烷基”意謂任何單價飽和直鏈、支鏈或環狀烴基；術語“烯基”意謂含有一或多個碳—碳雙鍵之任何單價直鏈、支鏈或環狀烴基，在此基團的連接位置可在碳—碳雙鍵或其中的任何位置上；及術語“炔基”意謂含有一或多個碳—碳參鍵且隨意地含有一或多個碳—碳雙鍵之任

何單價直鏈、支鏈或環狀烴基，在此基團的連接位置可在碳－碳參鍵、碳－碳雙鍵或其中的任何位置上。烷基的實例包括甲基、乙基、丙基及異丁基。烯基的實例包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、亞乙基降莰烷（ethylidenyl norbornane）、亞乙基降莰基（ethylidene norbornyl）、亞乙基降莰烯（ethylidenyl norbornene）及亞乙基降莰烯基（ethylidene norbornenyl）。炔基的實例包括乙炔基、丙炔基及甲基乙炔基。

詞句“環烷基”、“環烯基”及“環炔基”包括雙環、三環及更多環狀結構，以及經烷基、烯基及／或炔基進一步取代之上述環狀結構。代表性實例包括降莰基、降莰烯基、乙基降莰基、乙基降莰烯基、環己基、乙基環己基、乙基環己烯基、環己基環己基及環十二碳三烯基。

術語“芳基”意謂任何單價芳族烴基；術語“芳烷基”意謂其中一或多個氫原子已被相同數量之相同及／或不同的芳基（如本文所定義）取代之任何烷基（如本文所定義）；以及術語“芳烴基”意謂其中一或多個氫原子已被相同數量之相同及／或不同的烷基（如本文所定義）取代之任何芳基（如本文所定義）。芳基的實例包括苯基及萘基。芳烷基的實例包括苯甲基及苯乙基。芳烴基的實例包括甲苯基及二甲苯基。

在本發明之含硫的環狀脂族化合物中的飽和單環狀脂族基團 G 之代表性且非限制性實例為三價、四價及五價環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環癸烷及環十二烷。應

瞭解 $-C_aH_{2a}-S [C (=O)]_bR$ 基團的連接發生在環烷基環 G 的直向 (axial) 或平向 (equatorial) 立體化學組態中。本文之含硫的環狀脂族化合物亦包括立體異構物之混合物，其中在任何一種立體異構物中的 $-C_aH_{2a}-S [C (=O)]_bR$ 基團之位置皆可在平向位置、直向位置或平向與直向二者位置上。較佳的是本文的立體異構物之混合物含有至少 50 重量 % 之其中所有的 $-C_aH_{2a}-S [C (=O)]_bR$ 基團皆在相對於環狀脂族基團 G 的平向位置上之異構物，而更佳地含有至少 80 重量 %，而最佳為至少 90 重量 % 之該立體異構物。關於環烷基環 G 的立體化學經常係在製備聚烯烴基取代之環烷中間物或反應物時決定。例如，在從順,反,反-1,5,9-環十二碳三烯之熱重排作用製備 1,2,4-三乙烯基環己烷時，反應條件可影響關於環己基環的立體化學。聚烯烴基取代之環烷的蒸餾作用或其他的分離方法（諸如製備性液體層析術）亦可用於獲得所欲比例之立體化學異構物。

在本發明之含硫的環狀脂族化合物中的單價烴基 R 之代表性且非限制性實例為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、2-乙基己基、環己基、環戊基、苯基、苯甲基、甲苯基、二甲苯基、甲基甲苯基及類似物。

在 $S [C (=O)]_bR$ 基團與環烷基環之間的二價鍵聯基團 $-C_aH_{2a}-$ 可為直鏈或支鏈。較佳的是 $-C_aH_{2a}-$ 基團係與在末端位置上的 $S [C (=O)]_bR$ 基團呈線性關係。

二價鍵聯基團之代表性且非限制性實例為伸甲基、伸

乙基、伸丙基、伸丁基及伸己基。較佳的鍵聯基團為伸乙基及伸丙基。

本發明之含硫的環狀脂族化合物之代表性且非限制性實例包括 2-〔4,6-雙-(2-巰基-乙基)-2,4,6-三甲基-〔1,3,5,2,4,6〕三氧三矽雜環己烷-2-基〕-乙烷硫醇、硫代乙酸 2-〔4,6-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-2,4,6-三甲基-〔1,3,5,2,4,6〕三氧三矽雜環己烷-2-基〕-乙酯、2-〔3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環戊基〕-乙烷硫醇、2-〔3,5,7-參-(2-巰基-乙基)-環辛基〕-乙烷硫醇、2-〔3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基〕-乙烷硫醇、2-〔3,5,7,9-肆-(2-巰基-乙基)-環癸基〕-乙烷硫醇、2-〔3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基〕-乙烷硫醇、3-〔3,4-雙-(3-巰基-丙基)-環己基〕-丙烷硫醇、6-〔3,4-雙-(6-巰基-己基)-環己基〕-己烷硫醇、含有 85 重量%之 2-〔順,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基〕-乙烷硫醇與至少 5 重量%之 2-〔反,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基〕-乙烷硫醇之混合物、硫代乙酸 S-{2-〔3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環戊基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,5,7-參-(2-乙醯基硫基-乙基)-環辛基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,5,7,9-肆-(2-乙醯基硫基-乙基)-環癸基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{3-〔3,4-雙-(3-乙醯基硫基-丙基)-環己基〕-丙基}酯、硫代乙酸 S-{6-〔3,4-雙-(6-乙醯基硫基-己基)-環己基〕-己基}酯、含有 85 重量%之硫代乙酸 S-

{2-[順,順-3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯與至少 5 重量%之硫代乙酸 S-{2-[反,順-3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯之混合物、及其混合物。

本文較佳的含硫的環狀脂族化合物包括 2-[3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇、含有 85 重量%之 2-[順,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇與至少 5 重量%之 2-[反,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇之混合物、硫代乙酸 S-{2-[3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯、及含有 85 重量%之硫代乙酸 S-{2-[順,順-3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯與至少 5 重量%之硫代乙酸 S-{2-[反,順-3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯之混合物。

以醯基封閉之含硫醇的環狀脂族化合物（亦即當式（1）中的 b 為 1 時）係以藉由包含將聚烯烴基取代之環烷與硫代酸在自由基源存在下反應，以提供聚硫代羧酸酯取代之烷基環烷的方法製備。

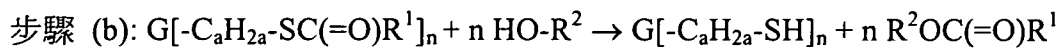
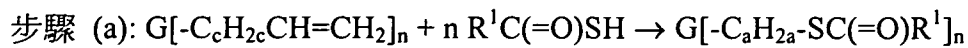
含硫醇的環狀脂族化合物（亦即當式（1）中的 b 為 0 時）係以下述方法製備，其包含：

a) 將經聚烯烴基取代之環烷與硫代酸在自由基源存在下反應，以提供經聚硫代羧酸酯取代之烷基環烷；及

b) 將經聚硫代羧酸酯取代之烷基環烷與去封閉劑反

應，以形成游離的聚硫醇－官能性烷基環烷。

用於製備本發明的以醯基封閉之含硫醇的環狀脂族化合物之上述方法以反應步驟（a）-（b）之化學方程式加以說明：



其中 G 係選自：

- 含有從 5 到 12 個碳原子及隨意地含有至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及
- n 價的飽和單環狀聚矽氧 $[RSiO-]_n [R_2SiO-]_p$ 基團；

其中每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；每個 R^1 獨立為具至多 20 個碳原子之單價烴；每個 R^2 獨立為具至多 20 個碳原子之單價烴；每個情況的下標 a 及 c 獨立為整數，其中 a 為從 2 到 6；c 為從 0 到 4；p 為從 0 到 3 之整數；及 n 為從 3 到 6 之整數。

含硫的環狀脂族化合物的異構混合物係由含有 3 到 6 個烯基之多價環狀脂族化合物 $G[-C_cH_{2c}CH=CH_2]_n$ （其中 G、c 及 n 如上述所定義）的立體化學決定。反應物的立體化學結構在步驟（a）中的硫代羧酸基團的加成反應中不會變更。

三乙烯基環己烷（其為生產本發明之含硫的環狀脂族化合物較佳的起始材料）可藉由 1,5,9-環十二碳三烯之熱解作用而形成。1,5,9-環十二碳三烯在上升溫度下且隨意

地在觸媒存在下的轉化作用導致三乙烯基環己烷化合物的形成，如在美國專利第 3,011,003 號及英國專利第 848,637 號中所揭示，將其完整內容併入本文以供參考。

其中硫代羧酸與含有 3 到 5 個烯基之多價環狀脂族化合物反應的步驟 (a) 之加成反應可隨意地在自由基試劑存在下進行。適合的自由基試劑包括氧化劑 (其能夠轉化硫代羧酸成為硫代羧酸自由基，亦即 $R^1C(=O)S\cdot$ ，且包括 (但不限於此) 氧、過氧化物、氫過氧化物及類似物) 及 UV 輻射。

在製備 $G[-C_aH_{2a}-SC(=O)R^1]_n$ 中間物時，使用 0.95 至 3 莫耳當量，較佳為 1.0 至 1.25 莫耳當量，而最佳為化學計量之硫代羧酸。

過氧化物或氫過氧化物自由基劑的有效量以含有 3 到 6 個烯基之環狀脂族化合物重量為基準計可從約 0.01 至 2 重量%，而較佳從 0.1 至 0.5 重量%為範圍。當氧被用作為自由基產生劑時，氧源可為純氧氣、空氣或氧與惰性氣體之混合物。氧與惰性氣體之混合物可含有從 3 至 15 重量%之氧及餘量為惰性氣體。由於在有機材料的存在下難以處置純氧，故以空氣或氧與惰性氣體之混合物通常較佳，且在這些之中，以空氣較佳。UV 輻射源可為配備石英窗的汞燈。

含有 3 到 5 個烯基之環狀脂族化合物之代表性且非限制性實例包括 1,2,4-三乙烯基環己烷、1,2,4-三丙烯基環己烷、1,3,5-三己烯基環己烷、1,3,5,7-四乙烯基環辛烷、

1,3,5,7,9-五乙烯基環癸烷及至少 80 重量 % 之順,順,順-1,2,4-三乙烯基環己烷與至少 5 重量 % 之順,反,順-1,2,4-三乙烯基環己烷之混合物。

硫代羧酸之代表性且非限制性實例包括硫代乙酸、硫代丙酸、硫代丁酸、硫代己酸及類似物。

過氧化物及氫過氧化物自由基試劑之代表性且非限制性實例包括二(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物、過氧基特戊酸第三丁酯、過氧化二月桂醯基、過氧化二苯甲醯基、過氧基-2-乙基己酸第三丁酯、1,1-二(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、二(第三丁基過氧基)環己烷、過氧基-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧基乙酸第三丁酯、過氧基苯甲酸第三丁酯、過氧化二-第三戊基、過氧化二異丙苯、二(第三丁基過氧基異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧基乙酸第三丁酯、過氧基苯甲酸第三丁酯、過氧化二-第三戊基、過氧化二異丙苯、二(第三丁基過氧基異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化第三丁基異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3、過氧化二-第三丁基及類似物。

步驟(a)之加成反應可在低溫、周圍溫度或上升溫度，在低壓、大氣壓或超壓力下及在溶劑不存在或存在的情況下進行。適合的溫度範圍從 0℃ 至 200℃，而較佳從 40℃ 至 150℃。反應通常操作至反應完全。達到反應完全所需之時間係取決於所使用之特殊的反應條件及是否使用

觸媒而定。從 5 分鐘至 24 小時經常是適合的反應時間。較佳地使用大氣壓力。典型的溶劑包括烴溶劑（包括芳族和脂族溶劑）及氯化溶劑。

步驟（b）之轉酯化反應係藉由從步驟（a）所得之 G $[-C_aH_{2a}-SC(=O)R^1]_n$ 中間物與醇隨意地在鹼性觸媒存在下接觸而進行。醇量可從化學計量改變至大幅過量。通常使用從 1 至 20 當量醇來進行轉酯化反應。或者，醯基可藉由在鹼金屬氫氧化物存在下的皂化作用而移除。典型的鹼性觸媒包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀、乙醇鉀及類似物。

本發明之含硫的環狀脂族化合物特別用作為硫可硬化彈性體（i）之交聯劑。含硫的環狀脂族化合物具有從 3 到 6 個 $-SC(=O)_bR$ 反應性基團，其為硫醇或經封閉的硫醇，且若經封閉時，封閉係發生在硬化反應期間且產生反應性硫醇。含硫的環狀脂族化合物因此具有 3 至 5 個與橡膠分子的連結點。雖然不想受到理論限制，但是咸信較多的連結點數量（諸如超過 6 個）可導致在整體橡膠中的局部化區域，非常擁擠且不可有效地轉移應力或能量至聚合物鏈或填充劑。此應力轉移係藉由環狀脂族環結構促進。環控制 $-C_aH_{2a}-SC(=O)_bR$ 基團之間的平均距離，引導基團從環向外。此方向性能使反應性基團連接不同的聚合物鏈，由此改進交聯效率。另外，環狀脂族環具可撓性，在船形、椅形及扭轉構形之間交替。在高應力下，環能夠改變構形而供給吸收能量的途徑。在缺少此性質時，能量會

被引導至鍵結破壞，使得經硬化的橡膠組成物具有差的耐磨及耐疲勞性質。直鏈及支鏈烷基在引導 $-C_aH_{2a}-SC(=O)_bR$ 基團的方向上不是如此有效。芳族環為平面且僵硬，因此不可能忍受這些構形變化。關於環狀脂族環的較佳構形為完全的-順式結構，尤其當環為經 1,2,4-取代之環己基時。 $-C_aH_{2a}-SC(=O)_bR$ 基團在平衡時主要在平向位置上，因為當構形改變成完全的直向位置時，其發生 1,3-立體交互作用。完全的順式結構引導 $-C_aH_{2a}-SC(=O)_bR$ 基團彼此遠離，使 $-C_aH_{2a}-SC(=O)_bR$ 基團之間的平均距離達到最大。

在本文的可硬化之經填充的彈性體組成物中的硫可硬化彈性體 (i) 之濃度可為組成物總重量之從 10 至 99 重量%，較佳從 50 至 95 重量%，而更佳從 60 至 85 重量%為範圍。

在本發明的可硬化之經填充的彈性體組成物中的微粒填充劑 (ii) 之濃度可為組成物總重量之從 0.5 至 90 重量%，較佳從 5 至 60 重量%，而更佳從 10 至 50 重量%為範圍。

在經填充的硫可硬化彈性體之組成物中的本發明交聯用含硫的環狀脂族化合物 (iii) 之濃度可為組成物總重量之從 0.05 至 30 重量%，較佳從 0.5 至 10 重量%，而更佳從 2 至 5 重量%為範圍。

填充劑可用作為液體含硫的環狀脂族化合物的載劑。用作為載劑的填充劑應不與含硫的環狀脂族化合物反應。

此等填充劑的無反應性本質係藉由使用有機溶劑從填充劑萃取出大於原裝載量的 50% 之含硫的環狀脂族化合物之能力予以例證。萃取程序說明於美國專利第 6,005,027 號中，將其完整內容併入本文以供參考。填充劑及載劑包括（但不限於此）多孔有機聚合物、碳黑、矽藻土及矽石。

在本發明中有用的強化用填充劑包括其中矽烷與填充劑表面反應之填充劑。此等填充劑的代表性實例包括（但不限於此）矽質填充劑、金屬氧化物（諸如矽石（熱解及／或沈澱）、鈦、鋁矽酸鹽及氧化鋁）、黏土、滑石及類似物。填充劑可以水合形式提供。微粒沈澱矽石尤其用作為填充劑，特別在矽石具有反應性表面矽醇時。

填充劑的孔隙度可藉由例如已知的汞孔隙度法技術測定。依照此方法，在以熱處理移除揮發物之後，以汞滲透至填充劑的孔。試驗條件利用 100 毫克樣品及在 105℃ 和周圍壓力至 2000 巴壓力下經約 2 小時移除揮發物。汞孔隙度法可根據 Winslow 等人在 ASTM bulletin, p.39（1959）中所述之方法或根據 DIN 66133 執行。可使用 CARLO-ERBA 孔隙計 2000 測量。本文的矽石填充劑之平均汞孔隙度比表面積應以從 100 至 300 平方公尺／公克為範圍。

根據此汞孔隙度的測量，較佳的矽石、氧化鋁或鋁矽酸鹽填充劑的孔大小分布在本文被認為是使得其 5% 或更少的孔具有少於 10 奈米之直徑，60 至 90% 之孔具有 10 至 100 奈米之直徑，10 至 30% 之孔具有 100 至 1,000 奈

米之直徑，以及 5 至 20% 之孔具有大於 1,000 奈米之直徑。

適合的矽石填充劑包括那些具有例如以電子顯微鏡所測定在從 10 至 50 奈米範圍內之平均粒子大小的矽石，雖然較小及較大的粒子大小亦可用。適合於本文使用的各種市售可取得的矽石包括例如那些取自 PPG Industries 者，諸如 HI-SIL 210 及 HI-SIL 243 等；那些取自 Rhone-Poulenc 者，諸如 ZEOSIL 1165MP；那些取自 Degussa 者，諸如 VN2 及 VN3 等；以及那些取自 Huber 者，諸如 HUBERSIL 8745。

在一個具體例中，將一或多種填充劑與矽烷偶合劑組合。填充劑可為矽質填充劑（諸如矽石、氧化鋁及／或鋁矽酸鹽）與碳黑加強顏料之混合物。因此，填充劑組份可為從 15 至 95 重量%之矽質填充劑且餘量為碳黑（例如，一種具有從 80 至 150 之 CTAB 值的碳黑）之混合物，且可含有從 0.1 至 20 重量%之矽烷偶合劑，包括例如一或多種下列：3-巰基丙基三乙氧基矽烷、四硫化雙-（3-三乙氧基矽基丙基）、二硫化雙-（3-三乙氧基矽基丙基）、S-硫辛酸、3-三乙氧基矽基丙酯及矽化的核多硫化物，該等結構揭示於美國發表之專利申請案 2008/0161461 及 2008/0161477 中，將其完整內容併入本文以供參考。在另一具體例中，矽質填充劑對碳黑之重量比為至少 3 比 1，較佳為至少 10 比 1，而更佳為至少 30 比 1。

填充劑混合物可含有從 60 至 95 重量%之矽石、氧化

鋁及／或鋁矽酸鹽及相應地含有從 40 至 5 重量％之碳黑，以及從 0.1 至 20 重量％之矽烷偶合劑，其先決條件係組份之混合物總和為 100％。可將矽質填充劑與碳黑預摻合或在製造硫化橡膠時摻合在一起。

本文的硫可硬化彈性體 (i) 包括共軛二烯均聚物與共聚物及至少一種共軛二烯與芳族乙烯基化合物的共聚物。適合於製備橡膠組成物的有機聚合物為本技藝中所熟知且說明在各種教科書中，包括 “The Vanderbilt Rubber Handbook”, Ohm, R. F., R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1990 及在 “Manual for the Rubber Industry”, Kemperman, T. and Koch, S. Jr., Bayer AG, Leverkusen, 1993 中。

在本發明的一個具體例中，硫可硬化彈性體為以溶液製備之苯乙烯-丁二烯橡膠 (SSBR)，例如一種具有從 5 至 50％，而較佳從 9 至 36％之苯乙烯含量的橡膠。在本發明的其他具體例中，硫可硬化彈性體係選自以乳液製備之苯乙烯-丁二烯橡膠 (ESBR)、天然橡膠 (NR)、乙烯-丙烯共聚物與三聚物 (EP、EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡膠 (NBR)、聚丁二烯 (BR)、類似物、及其混合物。

適合的共軛二烯彈性體包括 (但不限於此) 異戊二烯及 1,3-丁二烯，且適合的乙烯基芳族彈性體包括 (但不限於此) 苯乙烯及 α -甲基苯乙烯。有用的聚丁二烯包括那些通常含有約 90 重量％之呈順 1,4-丁二烯形式的單元者。

硫可硬化彈性體 (i) 可選自例如下列中至少一者：

順-1,4-聚異戊二烯橡膠（天然及／或合成）、以乳液聚合反應製備之苯乙烯／丁二烯共聚物橡膠、以有機溶液聚合反應製備之苯乙烯／丁二烯橡膠、3,4-聚異戊二烯橡膠、異戊二烯／丁二烯橡膠、苯乙烯／異戊二烯／丁二烯三聚物橡膠、順-1,4-聚丁二烯橡膠、中乙烯基聚丁二烯橡膠（35-50%之乙烯基）、高乙烯基聚丁二烯橡膠（50-75%之乙烯基）、苯乙烯／異戊二烯共聚物、以乳液聚合反應製備之苯乙烯／丁二烯／丙烯腈三聚物橡膠及丁二烯／丙烯腈共聚物橡膠。可於一些應用中使用具有從20至28%之結合的苯乙烯之相對習知的苯乙烯含量之以乳液聚合反應製備的苯乙烯／丁二烯（ESBR）或具有從30至45%之中等至相當高之結合的苯乙烯含量之ESBR。

亦可將三聚物中含有從2至40重量%之結合的丙烯腈之以乳液聚合反應製備之苯乙烯／丁二烯／丙烯腈三聚物橡膠用於本發明的以二烯為主之橡膠。

本文的經硬化，亦即經硫化的彈性體組成物含有足夠量的填充劑（ii），以展現合理的高模數（例如，在100%之應變下大於8 MPa之模數）及高耐撕裂性（例如，大於25 N之撕裂強度）。在本發明的一個具體例中，填充劑的組合重量可低至5至100份/100份（phr）。在另一具體例中，填充劑的組合重量為從25至85 phr，且另一具體例中，至少一種沈澱矽石被用作為填充劑。矽石之利用氮氣所測量的BET表面積具有從40至600，而較佳從50至300平方公尺／公克之特徵。測量表面積的BET法

說明於 Journal of the American Chemical Society, Volume 60, page 304 (1930) 中。矽石亦具有酞酸二丁酯 (DBP) 吸收值從 100 至 350, 而較佳從 150 至 300 之特徵。再者, 矽石與上述之氧化鋁及鋁矽酸鹽可具有從 100 至 220 之 CTAB 表面積。CTAB 表面積為以溴化鯨蠟基三甲基鉍在約 9 之 pH 下所測定之外部表面積。此方法說明於 ASTM D 3849 中。

實際上, 經硫化的彈性體物件通常以下述方式製備: 將硫可硬化彈性體 (i)、填充劑 (ii) 與含硫的環狀脂族交聯劑 (iii) 以連續的逐步方式經熱機械混合, 以提供可硬化彈性體, 接著將組成物模塑且硬化, 以提供物件。首先, 關於硫可硬化彈性體與其他組份的上述混合, 通常排除含硫的環狀脂族交聯劑、硫及硫可硬化促進劑 (總稱為硬化劑), 將彈性體與各種彈性體混合成分通常在適合的混合器中以至少一個, 而時常 (在經矽石填充的低滾動阻力輪胎的情況中) 以二或多個製備性熱機械混合階段摻合。此製備性混合被稱為非生產性混合或非生產性混合步驟或階段。此製備性混合經常在從 140℃ 至 200℃ 之溫度下進行, 而一些組成物從 150℃ 至 170℃。在此等製備性混合階段之後, 在最終的混合階段中 (有時被稱為生產性混合階段), 將硬化劑及可能的一或多種額外成分與橡膠化合物或組成物在較低的溫度下 (例如, 從 50℃ 至 130℃) 混合, 以防止或阻滯硫可硬化橡膠的過早硬化 (有時被稱為焦化)。通常允許橡膠混合物 (亦被稱為橡膠化合物或

組成物) 冷卻至例如約 50°C 或更低之溫度，該冷卻有時在中間物研磨混合過程之後或期間，在上述各種混合步驟之間。當希望模塑且硬化經填充的可硬化彈性體之組成物時，將所欲之定量組成物引入適當構造的模型中且在從 130°C 至 200°C 之溫度下經由與本文含硫的環狀脂族交聯劑之含硫基團及可存在於組成物中之任何其他自由硫源的反應達成橡膠的硫化。

熱機械混合係指憑藉在橡膠混合器中的高剪切條件下的現象，由於在高剪切混合器中混合橡膠化合物，或橡膠化合物本身與橡膠化成分的一些摻合物而發生剪切力及相關摩擦力，使溫度自然增加，亦即使其“熱起來 (heat up)”。許多化學反應可發生在混合及硬化過程的各種步驟中。

可使用一或多種其他的硫源，例如呈元素硫的形式，諸如 (但不限於此) S₈。硫供體在本文係指含硫化合物，其在從 140°C 至 190°C 之溫度範圍內釋放自由硫或元素硫。此等硫供體包括多硫化物硫化促進劑及有機矽烷多硫化物，在彼之多硫橋中具有至少兩個連接的硫原子。可控制或調整在本文的可硬化組成物中之自由硫源的量，此量的選擇問題與含硫的環狀脂族交聯劑的添加相對無關。

在本發明的一個具體例中，橡膠組成物可包含 100 重量份 (phr) 之至少一種選自共軛二烯均聚物與共聚物及至少一種共軛二烯與芳族乙烯基化合物的共聚物之硫可硬化橡膠，從 5 至 100 phr，較佳從 25 至 80 phr 之至少一種

填充劑，至多 5 phr 之硬化劑，及從 0.05 至 25 phr 之至少一種本發明之含硫的環狀脂族化合物作為交聯劑。

在另一具體例中，填充劑組成物可包含以填充劑組成物的總重量為基準計從 1 至 85 重量 % 之碳黑及以橡膠組成物的總重量為基準計從 0.5 至 10 重量份之至少一種本發明之含硫的環狀脂族化合物作為交聯劑。

橡膠組成物可藉由下述方式製備：先將橡膠、填充劑與矽烷偶合劑，或若必要時經全部或一部分矽烷偶合劑預處理的橡膠與填充劑，在第一個熱機械混合步驟中摻合至從 120℃ 至 200℃ 之溫度經從 2 至 20 分鐘。接著在從 50℃ 至 100℃ 之溫度下的後續熱機械混合步驟中經 1 至 30 分鐘添加含硫的環狀脂族交聯劑及若存在的其他硬化劑。接著將溫度增加至從 130℃ 至 200℃，在從 5 至 60 分鐘之內完成硬化。

在本發明另一具體例中，此方法亦可包含用於製備輪胎或硫可硬化橡膠與由根據本發明製備的橡膠組成物所組成之輪胎面的組件及在從 130℃ 至 200℃ 之溫度範圍內硫化組件的額外步驟。

可將其他隨意的成分添加至本發明的橡膠組成物中，該成分包括偶合劑，例如矽烷偶合劑；硬化輔助劑，例如硫化合物，包括活化劑、阻滯劑及促進劑；加工添加劑，諸如油類、塑化劑、增黏樹脂、矽石、其他的填充劑、顏料、脂肪酸、氧化鋅、蠟、抗氧化劑及抗臭氧劑；膠溶劑；加強材料，諸如碳黑等等。此等添加劑係基於意欲用途

及經選擇使用的硫可硬化材料而予以選擇，且此選擇係在熟習本技藝者的知識範圍內，此等添加劑所需要之量為熟習本技藝者所知。

硫化作用可在額外的硫硬化劑存在下進行。適合的硫硬化劑的實例包括例如元素硫（自由硫）或供硫之硫化劑，例如二硫化胺、聚合性多硫化物或硫烯烴加成物，按慣例添加至最終的生產性橡膠組成物之混合步驟中。在本技藝中常見的硫硬化劑係以從 0.4 至 3 phr，或甚至在一些環境中以至多 8 phr 為範圍，在一個具體例中以從 1.5 至 2.5 phr 之範圍內及在另一具體例中以從 2 至 2.5 phr 之範圍內的量用於或添加至生產性混合階段中。

可在本文使用硫化促進劑（亦即額外的硫供體），例如苯並噻唑、二硫化烷基秋蘭姆（thiuram）、胍衍生物及硫胺甲酸鹽。這些促進劑的特定代表包括巰基苯並噻唑、二硫化四甲基秋蘭姆、二硫化苯並噻唑、二苯基胍、二硫胺甲酸鋅、二硫化烷基酚、丁基黃原酸鋅、N-二環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺、N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺、N-氧二仲乙基苯並噻唑-2-次磺醯胺、N,N-二苯基硫脲、二胺硫甲醯基次磺醯胺、N,N-二異丙基苯並噻唑-2-次磺醯胺、2-巰基甲苯並咪唑鋅（zinc-2-mercaptotoluimidazole）、二硫雙（N-甲基六氫哌嗪）、二硫雙（N-β-羥乙基六氫哌嗪）及二硫雙（二苯甲基胺）。其他的硫供體包括例如秋蘭姆及嗎啉衍生物。此等供體的特定代表包括二硫化二嗎啉、四硫化二嗎啉、四硫化四甲基秋蘭姆、苯並噻唑

基-2,N-二硫嗎啉化物、硫塑料 (thioplasts)、六硫化二-五伸甲基秋蘭姆及二硫化己內醯胺。

促進劑被用於控制硫化所需之時間及／或溫度及改進硫化橡膠的性質。在一個具體例中，可使用單一促進劑系統，亦即主要 (primary) 促進劑。主要促進劑係按慣例以從 0.5 至 4，而較佳從 0.8 至 1.5 phr 為範圍之總量予以使用。亦可使用主要與次要 (secondary) 促進劑之組合，次要促進劑以較少量 (例如，從 0.05 至約 3 phr) 存在，以活化且改進硫化橡膠的性質。亦可使用延緩作用促進劑及／或硫化阻滯劑。適合的促進劑類型為胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋蘭姆、次磺醯胺、二硫胺甲酸鹽及黃原酸鹽。在一個具體例中，主要促進劑為次磺醯胺。若使用次要促進劑，則次要促進劑可為胍、二硫胺甲酸鹽或秋蘭姆化合物。

若使用增黏樹脂，則其典型的量係從 0.5 至 10 phr，而較佳從 1 至 5 phr。加工輔助劑之典型的量係 1 至 50 phr。適合的加工輔助劑包括例如芳族、環烷族及／或石蠟族加工油。抗氧化劑之典型的量係從 1 至 5 phr。代表性抗氧化劑包括二苯基-對-苯二胺及其他，諸如那些在“Vanderbilt Rubber Handbook” (1978)，pages 344-346 中所鑑證者。抗臭氧劑之典型的量係從 1 至 5 phr。若使用脂肪酸，例如硬脂酸，則其典型的量係從 0.5 至 3 phr。氧化鋅之典型的量係從 2 至 5 phr。蠟 (例如，微結晶蠟) 之典型的量係從 1 至 5 phr。膠溶劑 (例如，五氫硫

苯酚及二硫化二苯甲醯胺基二苯)之典型的量係從 0.1 至 1 phr。

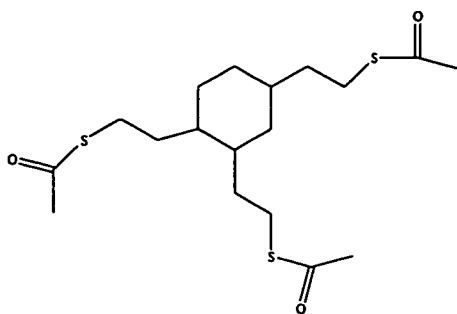
本發明經硬化的橡膠組成物可用於各種目的，諸如輪胎、防風雨蓋縫條、水管、皮帶、封條、墊片、鞋底及類似物的製造。在本發明的一個具體例中，本文所述之橡膠組成物特別有用於製造輪胎面，但亦可用於輪胎的所有其他部分。輪胎可藉由那些熟習本技藝者熟知的任何各種方法建造、成形、模塑及硬化。

以下所呈現之實例係例證本文之含硫的環狀脂族化合物之合成及彼等作為經填充的硫可硬化彈性體之組成物的交聯劑之用途。

【實施方式】

實例 1

此實例係例證結構如下的硫代乙酸 S-{2-[3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯之製備：

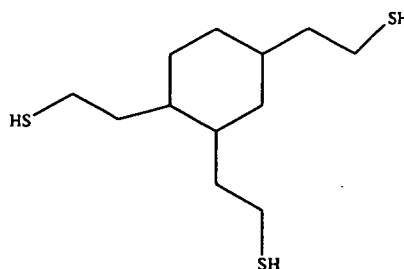


將硫代乙酸 (1,974 公克，25.9 莫耳) 裝入 5 公升圓底燒瓶中。將空氣利用燒結管起泡進入硫代乙酸中。利用加料漏斗經 2.5 小時期間逐滴添加 1,2,4-三乙基基環己烷 (1,303 公克，8.0 莫耳)。觀察到放熱現象。利用冰浴維

持溫度在 32℃。在 4 小時之後，移除冰浴且將反應混合物再攪拌 16 小時，同時將空氣起泡流經反應混合物。過量硫代乙酸係藉由在真空下以約 100℃ 汽提溶液而移除。產率為定量，產生 3,137 公克產物。以 GC 分析確認反應完成。

實例 2

此實例係例證結構如下的 2-〔3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇之製備：



以轉酯化反應移除醯基。將實例 1 中製備的硫代乙酸 S-{2-〔3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯 (3,090 公克，7.9 莫耳) 裝入 5 公升圓底燒中。以攪拌添加乙醇 (1,070 公克，23.3 莫耳) 及乙醇鈉 (68.6 公克)。將混合物加熱至回流狀態經 4 小時，並在大氣壓力下以蒸餾移除所形成的乙酸乙酯。添加額外量的乙醇 (672 公克，15.6 莫耳) 且將混合物回流隔夜。以蒸餾移除乙醇及乙酸乙酯。另外重複兩次以上的乙醇添加及乙醇與乙酸乙酯移除。2-〔3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇 (1,884 公克) 為淡黃色混濁液體。

實例 3

此實例係例證含有 84.82 重量 % 之硫代乙酸 S-{2-[3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯的異構混合物之製備。

1,2,4-三乙烯基環己烷的立體化學異構物之混合物係以分餾製備。蒸餾單元係由 5 公升圓底燒瓶、配備支撐 316 不銹鋼 Propac 0.16 網孔球（尺寸分級 0.16 英吋包裝材料）的不銹鋼平網篩之鍍銀汽提管柱（51 毫米內徑，1,470 毫米長度）及回流冷凝器所組成。將三乙烯基環己烷（4,150 公克）及 4-第三丁基兒茶酚（4.5 公克）中入燒瓶中。將壓力減至 6.5 托（torr）至 7.3 托之範圍內且將溫度減至 90.0℃ 至 90.8℃ 之範圍內。沸騰速度維持在每秒 6 滴。收集蒸餾物且以氣相層析術分析。氣相層析術管柱及條件是 DB-5 管柱，30 公尺長度，0.32 毫米內徑，0.25 微米膜、火燄電離偵測器、60 psi 空氣、50 psi 氬氣及 30 psi 氬氣壓力。溫度變化為 80℃ 之起始溫度、以每分鐘 10℃ 躍升至 250℃，以 250℃ 保持 10 分鐘、以每分鐘 10℃ 第二次躍升至 300℃ 及最終以 300℃ 保持 5 分鐘。混合物係由低溫沸騰的異構物（84.2 重量 %）、略高溫沸騰的異構物（14.4 重量 %）及兩種高溫沸騰的異構物之混合物（1.3 重量 %）所組成。低溫沸騰的組份被命名為順,順,順-1,2,4-三乙烯基環己烷。其他三種異構物含有順及反式立體化學性二者。

含有 84.2 重量 % 之順,順-1,2,4-三乙烯基環己烷異構

物的 1,2,4-三乙基環己烷被用於根據實例 1 的程序製備含有 84.2 重量 % 之硫代乙酸 S-{2-[順,順-3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯的異構混合物。

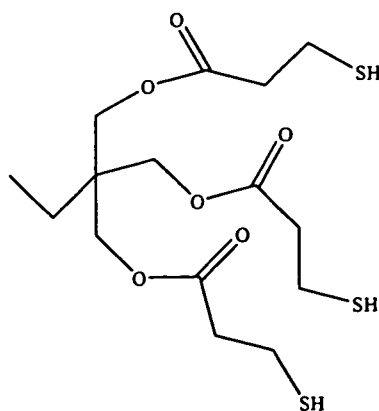
實例 4

此實例係例證含有 84.2 重量 % 之異構物 2-[順,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇的混合物之製備。

以實例 3 中製備的含有 84.2 重量 % 之硫代乙酸 S-{2-[順,順-3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環己基]-乙基}酯的異構混合物被用作為起始材料。轉酯化反應係使用實例 2 的程序完成。

比較性實例 1

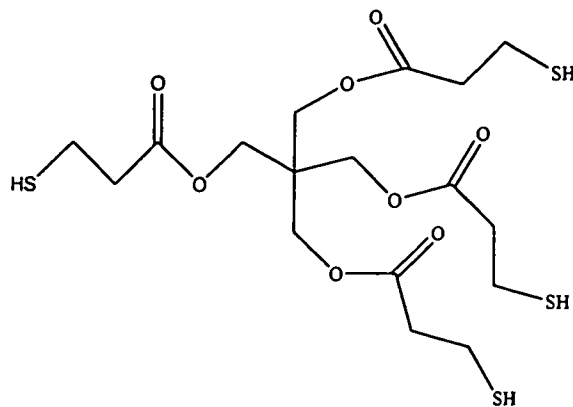
此比較性實例係例證結構如下的 3-巰基-丙酸 2,2-雙-(3-巰基-丙醯氧基甲基)-丁酯之製備：



此化合物係購自 Aldrich Chemical Company 之產品 38,148-9。

比較性實例 2

此比較性實例係例證結構如下的 3-巰基-丙酸 3-(3-巰基-丙酰氧基)-2,2-雙-(3-巰基-丙酰氧基甲基)-丙酯之製備：



此化合物係購自 Aldrich Chemical Company 之產品 44,178-3。

比較性實例 3 及實例 5

橡膠組成物的測量及測試

使橡膠組成物特徵化所進行的測量及所使用的試驗說明於下。橡膠組成物在硬化之前及之後的特徵描述如下文所述。

組成物的流變性質係在 Monsanto R-100 振盪盤式流變計及 Monsanto M1400 孟納 (Mooney) 黏度計上測量。用於測量機械性質的試樣係從在 149℃ 下經 (t₉₀ + 1) 分鐘硬化的 6 毫米板上切下。呈板形式之經硬化的橡膠組成物之硬化及測試係根據 ASTM 標準進行。另外，小型應變

動態試驗係在流變動態分析儀 (Rheometrics Dynamic Analyzer) (ARES-Rheometrics Inc.) 上進行。Payne 效應應變掃描係在 10 Hz 及 60°C 下從 0.01% 之動態應變幅度進行至約 25% 之剪切應變幅度。動態參數 G' 起始、 $\Delta G'$ 、 G'' 最大及 $\tan \delta$ 最大係在小的應變下從橡膠化合物的非線性反應得到。在一些情況下， $\tan \delta$ 之穩態值係在 35% 之應變幅度下 (在 60°C 下) 動態振盪 15 分鐘之後測量。動態性質的溫度依存性亦在小的應變幅度 (1 或 2%) 下及 10 Hz 頻率下從約 -80°C 至 +80°C 測量。

特定的硬化程序及測量程序如下：

孟納黏度及焦化	ASTM D1646
振盪盤式流變法	ASTM D2084
試驗板之硬化	ASTM D3182
應力-應變性質	ASTM D412
熱堆積	ASTM D623

將橡膠組成物的配方陳述於表 1 中及將試驗結果呈現於表 2 中。

表 1. 夏季客車用輪胎面混合配方

母料	比較性實例 3	實例 5
	phr	Phr
苯乙烯-丁二烯橡膠	77	77
順-丁基橡膠	23	23
矽石	95	95
碳黑	3.0	3.0
芳族油	35.0	35.0
硬脂酸	2.5	2.5
氧化鋅	2.5	2.5
6PPD	2.0	2.0
TMQ	2.0	2.0
蠟	2.0	2.0
矽烷	8.075	8.075
母料	252.1	252.1
硫	2.0	2.0
CBS	2.0	2.0
DPG	2.0	2.0
來自實例 2 的化合物		0.625

表 1 的輪胎面配方之組份的市售來源如下：苯乙烯-丁二烯橡膠：來自 Lanxess 之 Buna VSL 5025（非油展性）；矽石：來自 Rhodia 之 Zeosil 1165MP；碳黑（N-330）；加工油：來自 Sun Oil 之 Sundex 8125；ZnO：來自 ZincCorp 之 Kadox 720C；硬脂酸：來自 Witco, Crompton 之 Industrene R；6PPD：（來自 Uniroyal 之 Flexzone 7P）；TMQ：來自 Crompton 之 Naugard Q；蠟：以 Uniroyal, Crompton 改質之 Sunproof；硫：來自 Harwick

之 Rubbermakers Sulfur 104 ; CBS : 來自 Uniroyal, Crompton 之 Delac S ; DPG : 來自 Uniroyal, Crompton 之 DPG ; 矽烷 : 來自 Momentive Performance Materials 之 Silquest A-1589 矽烷。

表 2. 夏季客車用輪胎面混合結果

橡膠組成物， 性質	單位	比較性 實例 3	實例 5
硬化，t ₉₅	分鐘	14.57	16.88
M _H -M _L		27.82	25.88
50%模數	MPa	1.3	1.2
100%模數	MPa	2.4	2.4
300%模數	MPa	15.2	15.9
張力	MPa	17.1	14.8
伸長率	%	332	280
硬度 RT	蕭氏(Shore)A	61.0	57.3
回彈率 RT	%	38.6	38.7
回彈率 70°C	%	60.1	60.0
δ 回彈率		21.5	21.3
抗撕裂強度	N	34.6	31.3

這些結果證明 2-〔3,4-雙-(2-巯基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇與不具有含硫的環狀脂族化合物的控制組具有相等的回彈率及模數。

比較性實例 5-7 及實例 6

製備橡膠組成物，其中配方係以天然橡膠（NR）為基

準。這些配方為卡車輪胎面中使用的橡膠組成物之代表。混合、硬化及測試程序與實例 5 相同。將配方陳述於表 3 中及將試驗結果呈現於表 4 中。

表 3.卡車用 NR 輪胎面混合配方

母料	比較性 實例 5	實例 6	比較性 實例 6	比較性實例 7
	phr	phr	phr	Phr
天然橡膠	100	100	100	100
碳黑	48.5	48.5	48.5	48.5
礦物油	2.4	2.4	2.4	2.4
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
氧化鋅	3.0	3.0	3.0	3.0
6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5
DTPD	1.0	1.0	1.0	1.0
蠟	2.5	2.5	2.5	2.5
母料	160.9	160.9	160.9	160.9
硫	1.4	1.4	1.4	1.4
TBBS	1.6	1.6	1.6	1.6
CTP	0.1	0.1	0.1	0.1
來自實例 1 的添加劑		0.62		
來自比較性實例 1 的添加劑			0.92	
來自比較性實例 2 的添加劑				0.85

表 3 的輪胎面配方的市售來源被定義如下：天然橡膠：（SMR-L）；TBBS：來自 Uniroyal, Crompton 之 Delac NS；CTP：來自 Lanxess 之經碳處理的酞酸酐阻滯劑；碳

黑 (N-330) ; 氧化鋅 : 來自 ZincCorp.之 Kadox 720C ;
 硬脂酸 : 來自 Witco, Crompton 之 Industrene R ; 6PPD :
 來自 Uniroyal 之 Flexzone 7P ; 蠟 : 以 Uniroyal, Crompton
 改質之 Sunproof ; 硫 : 來自 Harwick 之 Rubbermakers
 Sulfur 104 。

表 4. 卡車用天然橡膠輪胎面混合結果

橡膠組成物，性質	單位	比較性 實例 5	實例 6	比較性 實例 6	比較性 實例 7
硬化，t95	分鐘	11.4	8.46	14.22	8.05
M _H -M _L		35.48	34.93	39.31	35.61
50%模數	MPa	1.3	1.4	1.7	1.3
100%模數	MPa	2.66	2.73	3.10	2.62
300%模數	MPa	14.63	14.20	14.42	14.10
張力	MPa	31.13	28.92	29.76	31.15
伸長率	%	524	517	528	527
硬度 RT	蕭氏 A	63.0	64.4	69.5	62.2
回彈率 RT	%	52.9	49.1	43.3	47.8
回彈率 70°C	%	63.1	60.4	54.6	55.6
δ 回彈率		13.1	13.6	11.1	12.8
抗撕裂強度	N	280.4	294.7	262.5	295.7

雖然在上述實例中述及之橡膠組成物已以卡車用輪胎面組成物說明，但是預期這些橡膠組成物適合於其他以工業橡膠為基準之貨物，以例證包括運輸帶。

實例 7 及 8

使用如下表 5 中所述之鞋底配方模式及混合程序評估本發明的胺硫甲醯基二硫烷基-官能性環狀脂族化合物的代表性實例。混合係在具有 103 立方英吋（1690 立方公分）室體積之“B”BANBURY®（Farrell Corp.）混合器中進行如下。橡膠的混合係以兩步驟進行。第一步驟係製備母料。以 2 號速度的混合器及完全的冷卻水起動混合器。將橡膠聚合物添加至混合器中且撞擊混合 30 秒。將一半的矽石添加至混合器中且撞擊混合 30 秒。將一半的矽石及油添加至混合器中且撞擊混合 30 秒。將橡膠化合物的所有剩餘成分添加至混合器中且撞擊混合 30 秒。揮去混合器灰塵且將混合物撞擊混合 15 秒，並接著將速度增加至 3 號速度且再撞擊混合 15 秒。傾倒出橡膠（從混合器移出），在設定在約 49℃ 至 55℃ 之輥磨機上形成薄片，並接著允許冷卻至周圍溫度。

在第二步驟中製備最終混合物。將第一步驟製備的橡膠化合物再裝入在約 49℃ 至 55℃ 之輥磨機中且添加硬化劑包。將硬化劑包混入且接著在每一面上切割 6 次。在輥磨機設備上形成薄片，並接著允許冷卻至周圍溫度。

表 5. 鞋底模式混合配方

成分	實例 7	實例 8
	Phr	Phr
天然橡膠	20	20
腈橡膠	20	20
順-丁基橡膠	60	60
矽石	42	42
二乙二醇	2	2
BHT	1	1
氧化鋅	4	4
硬脂酸	1	1
活化劑	1.5	1.5
分散劑	2.0	2.0
均化劑	2	2
蠟	1.0	1.0
矽烷	1.5	1.5
硫	2	2
MBTS	1.0	1.0
MBT	0.2	0.2
TMTM	0.15	0.15
來自實例 1 的交聯劑	2.5	
來自實例 2 的交聯劑		2.5

表 5 的鞋底配方之組份的市售來源如下：順-丁二烯橡膠：來自 Goodyear Corporation 之 Budene 1207；天然橡膠：（SMR-L）；腈橡膠：來自 Bayer 之 Perbunan NT2445；矽石：來自 PPG 之 HiSil 233；二乙二醇：來自 Dow Corporation；BHT：來自 Asia Pacific 之丁基化羥基

甲苯：ZnO：來自 ZincCorp 之 Kadox 720C；硬脂酸：來自 Witco, Crompton 之 Industrene R；蠟：來自 Witco Corporation 之 Sunolite 240；活化劑：來自 Rhein-Chemie 之 Rhenofit 2555；分散劑：來自 Rhein-Chemie 之 Aflux 12；均化劑：來自 Rhein-Chemie 之 Phenosin N260；硫：來自 Rhein-Chemie 之 Rhenogran S-80；MBTS：來自 Flexsys 之 Thiofide；MBT：來自 Flexsys 之 Thiotax MBT；TMTM：來自 Rhein-Chemie 之 Rhenogran TMTM；矽烷：來自 Momentive Performance Materials 之 Silquest A-1289 矽烷。

比較性實例 8-10 及實例 9-12

將表 6 中之橡膠組成物在具有 2,600 立方公分室體積之裝有測量裝置的“OOC”BANBURY®混合器中混合。橡膠的混合係以三步驟進行。以 80 rpm 的混合器及 71℃ 的冷卻水起動混合器。將橡膠聚合物添加至混合器中且撞擊混合 30 秒。將填充劑及矽烷添加至混合器中且撞擊混合 30 秒。將表 1 之橡膠組成物的其他成分（除了油以外）添加至混合器中且撞擊混合 60 秒。將混合器速度減至 65 rpm，接著將油添加至混合器中且撞擊混合 60 秒。揮去混合器入口灰塵且將成分撞擊混合，直到溫度達到 150℃ 為止。接著將成分再混合 3 分鐘又 30 秒。調整混合器速度以保持溫度介於 150℃ 與 155℃ 之間。傾倒出橡膠（從混合器移出），在設定在約 85℃ 至 90℃ 之輥磨機上形成薄

片，並接著允許冷卻至周圍溫度。

在第二步驟中，將第一步驟之橡膠化合物再裝入混合器中。混合器的速度為 80 rpm，冷卻水設定在 71°C 且撞擊壓力設定在 25 psi。將混合物撞擊混合 150 秒，同時使混合物的溫度上升至 150°C 且接著將混合器減至 50 rpm。將橡膠在介於 150°C 與 155°C 之間的溫度下混合 40 秒。在混合之後，傾倒出橡膠（從混合器移出）且在設定在約 85°C 至 90°C 之輥磨機上形成薄片。允許橡膠冷卻至周圍溫度。

在第三步驟中，將混合器速度設定在 50 rpm，將冷卻水設定在 71°C 及將撞擊壓力設定在 25 psi。將第二步驟之橡膠化合物與硬化劑撞擊混合 190 秒，同時使最終混合物的溫度上升至 115°C。在混合之後，傾倒出橡膠（從混合器移出），在設定在約 85°C 至 90°C 之輥磨機上形成薄片，並接著允許冷卻至周圍溫度。硬化條件為 160°C 經 20 分鐘。

本發明之含硫的環狀脂族化合物之性能在卡車用輪胎面組成物中得到證明。將橡膠配方陳述於表 6 中及將試驗結果呈現於表 7 中。試驗程序說明於下列的 ASTM 及 DIN 方法中：

孟納焦化	ASTM D1646
孟納黏度	ASTM D1646
流變計 (MDR2000)	DIN 53 529
儲存模數，損耗模數，	
張力及伸長率	DIN 53 504-R1
蕭氏 A 硬度	DIN 53 505
回彈率	DIN 53 512,ASTMD1054
DIN 磨耗	DIN 53 516

表 6. 卡車用輪胎面混合配方

成分	比較性 實例 8	實例 9	實例 10	比較性 實例 9	實例 11	比較性 實例 10	實例 12
	Phr	phr	Phr	phr	phr	phr	phr
天然橡膠	100	100	100	100	100	100	100
碳黑	48	48	48	48	48	48	48
加工輔助劑	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
抗老化劑	6	6	6	6	6	6	6
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2
氧化鋅	3	3	3	3	3	3	3
硫	1.6	1.25	1.25	1.2	1.08	0.55	0.46
TBBS	0.8	0.88	0.8	1.2	1.2	2.6	2.6
來自實例 1 的交聯劑	--	1.016	1.484	--	1.016	--	1.016

表 6 的輪胎面配方之組份的市售來源如下：天然橡膠：
： (SMR-L)；碳黑 (N-220)；ZnO：來自 ZincCorp 之 Kadox 720C；硬脂酸：來自 Witco, Crompton 之 Industrene R；TBBS：來自 Uniroyal, Crompton 之 Delac NS；硫：來自 Harwick 之 Rubbermakers Sulfur 104。

表 7. 卡車用輪胎面橡膠組成物試驗結果

橡膠組成物,性質	單位	比較性 實例8	實例 9	實例 10	比較性 實例9	實例 11	比較性 實例10	實例 12
比重	g/cm ³	1.090	1.098	1.098	1.097	1.097	1.095	1.095
在 160 °C 下的 MDR 2000								
時間(硬化狀態)-10	Min.	2.6	2.85	2.86	2.97	3.01	3.25	3.29
時間(硬化狀態)-90	Min.	6.36	6.48	6.43	6.09	6.18	8.04	8.50
ML	dNm	2.77	2.64	2.61	2.68	2.54	2.47	2.40
MHF	dNm	15.98	14.33	14.00	16.05	15.08	15.31	13.70
MHF-ML	dNm	13.21	11.69	11.39	13.37	12.54	12.84	11.30
50%模數	MPa	1.163	1.0070.995	1.14	1.048	1.058	0.948	
100%模數	MPa	2.067	1.709	1.688	2.028	1.814	1.908	1.620
300%模數	MPa	12.6	10.8	10.7	12.9	11.6	12.8	11.0
張力RT	MPa	25.4	23.7	23.6	25.1	24.6	24.5	22.2
伸長率	%	537	556	555	527	549	517	521
蕭氏A RT	Shore A	60.2	58.1	57.3	60.6	58.9	59.5	58.5
蕭氏 A 70°C	Shore A	55.7	52.3	51.4	54.8	53.1	54.3	51.5
張性RT	%	46.3	43.1	43.6	46.8	44.4	46.8	42.3
回彈率70°C	%	59.1	56.7	58.2	60.4	58.3	59.0	55.2
HSTE	MJ/m ³	7.69	10.64	10.95	7.53	9.71	6.79	10.74
LTA RT Monsanto (壽命分析)								
施加之應變	%	30	30	30	30	30	30	30
周期(平均)	KC	105.5	151.2	147.2	131.6	153.9	96.1	129.9
100°C 之抗割口撕 裂性(Graves tear)	N/mm	61.55	66.48	73.90	72.32	76.30	54.02	57.75

經硬化的卡車用輪胎面化合物具有顯著改進的抗割口撕裂性 (Graves tear)。例如，當與不具有來自實例 1 的交聯劑之控制組配方 (比較性實例 8) 相比時，實例 10 具

有 20% 之抗割口撕裂性改進。同樣地，LTA RT Monsanto 壽命分析從比較性實例 8 的 105.5 改進至實例 10 的 147.2，改進了 40%。

雖然在上述實例中述及之橡膠組成物已以卡車用輪胎面組成物說明，但是預期這些橡膠組成物適合於其他以工業橡膠為基準之貨物，以例證包括運輸帶。

從考慮此說明書或本文所揭示之本發明的實際應用而使那些熟習本技藝者明白本發明的其他具體例。僅意圖將說明書及實例視為例示而已，本發明的真實範圍及精神係由下列的申請專利範圍定義。

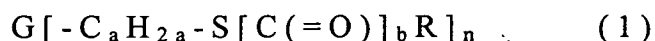
七、申請專利範圍：

1. 一種經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其包含：

(i) 至少一種硫可硬化彈性體；

(ii) 至少一種微粒填充劑；及

(iii) 交聯有效量之至少一種具有下列通式 (1) 之含硫的環狀脂族化合物，其係作為硫可硬化彈性體 (i) 之交聯劑：



其中

G 係選自由下列所組成的群組：含有從 5 到 12 個碳原子之 n 價的飽和單環狀脂族基團，含有從 5 到 12 個碳原子及至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及 n 價的飽和單環狀聚矽氧 $[RSiO-]_n[R_2SiO-]_p$ 基團；

每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；

每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；

p 為從 0 到 3 之整數；及

n 為從 3 到 6 之整數，

其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該硫可硬化彈性體 (i) 為選自下列中至少一者：乙烯-丙烯共聚物 (EP)、乙烯-丙烯-二烯三聚物 (EPDM)、順-1,4-聚異戊二烯橡膠、以乳液聚合反

應製備之苯乙烯／丁二烯共聚物橡膠、以有機溶液聚合反應製備之苯乙烯／丁二烯橡膠、3,4-聚異戊二烯橡膠、異戊二烯／丁二烯橡膠、苯乙烯／異戊二烯／丁二烯三聚物橡膠、順-1,4-聚丁二烯橡膠、中乙烯基聚丁二烯橡膠、高乙烯基聚丁二烯橡膠、苯乙烯／異戊二烯共聚物、以乳液聚合反應製備之苯乙烯／丁二烯／丙烯腈三聚物橡膠、丁二烯／丙烯腈共聚物橡膠、具有從 20 至 28% 之結合的苯乙烯之苯乙烯含量之以乳液聚合反應衍生的苯乙烯／丁二烯 (ESBR)、及具有從 30 至 45% 之中等至相當高之結合的苯乙烯含量之 ESBR。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該微粒填充劑 (ii) 為選自用於攜帶矽烷之惰性多孔填充劑及對矽烷具反應性之填充劑中至少一者，其中該填充劑係與至少一種具有對硫可硬化彈性體 (i) 具反應性之官能基的矽烷結合。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該惰性多孔填充劑為碳，及對矽烷具反應性之填充劑為矽石。

5. 根據申請專利範圍第 3 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該矽烷為矽化的核多硫化物。

6. 根據申請專利範圍第 4 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該矽烷為矽化的核多硫化物。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中在該含硫的環狀脂族化合物 (iii)

中，G 為環戊烷、環己烷或環庚烷基團。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該含硫的環狀脂族化合物 (iii) 為立體異構物之混合物，其中至少 50 重量%之混合物為其中 $C_aH_{2a}-S(C=O)_bR$ 基團係在相對於基團 G 之平向 (equatorial) 位置的異構物。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中在該含硫的環狀脂族化合物 (iii) 中，每個 R 係獨立選自甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、2-乙基己基、環己基、環戊基、苯基、苯甲基、甲苯基、二甲苯基及甲基苯甲基。

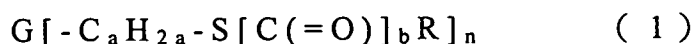
10. 根據申請專利範圍第 1 項之經填充的硫可硬化彈性體之組成物，其中該含硫的環狀脂族化合物 (iii) 為選自下列中至少一者：2-[4,6-雙-(2-巰基-乙基)-2,4,6-三甲基-[1,3,5,2,4,6]三氧三矽雜環己烷-2-基]-乙烷硫醇、硫代乙酸 2-[4,6-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-2,4,6-三甲基-[1,3,5,2,4,6]三氧三矽雜環己烷-2-基]-乙酯、2-[3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環戊基]-乙烷硫醇、2-[3,5,7-參-(2-巰基-乙基)-環辛基]-乙烷硫醇、2-[3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇、2-[3,5,7,9-肆-(2-巰基-乙基)-環癸基]-乙烷硫醇、2-[3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基]-乙烷硫醇、3-[3,4-雙-(3-巰基-丙基)-環己基]-丙烷硫醇、6-[3,4-雙-(6-巰基-己基)-環己基]-己烷硫醇、含有 85 重量%之

2-〔順,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基〕-乙烷硫醇與至少 5 重量%之 2-〔反,順-3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環己基〕-乙烷硫醇之混合物、硫代乙酸 S-{2-〔3,4-雙-(2-乙醯基巰基-乙基)-環戊基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,4-雙-(2-乙醯基巰基-乙基)-環己基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,5,7-參-(2-乙醯基巰基-乙基)-環辛基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,5,7,9-肆-(2-乙醯基巰基-乙基)-環癸基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{3-〔3,4-雙-(3-乙醯基巰基-丙基)-環己基〕-丙基}酯、硫代乙酸 S-{6-〔3,4-雙-(6-乙醯基巰基-己基)-環己基〕-己基}酯、及含有 85 重量%之硫代乙酸 S-{2-〔順,順-3,4-雙-(2-乙醯基巰基-乙基)-環己基〕-乙基}酯與至少 5 重量%之硫代乙酸 S-{2-〔反,順-3,4-雙-(2-乙醯基巰基-乙基)-環己基〕-乙基}酯之混合物。

11. 一種申請專利範圍第 1 項之硬化組成物。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之硬化組成物，其係以防風雨蓋縫條、水管、皮帶、封條、墊片或鞋底的形式提供。

13. 一種通式 (1) 之含硫的環狀脂族化合物：



其中

G 係選自由下列所組成的群組：含有從 5 到 12 個碳原子之 n 價的飽和單環狀脂族基團，含有從 5 到 12 個碳原子及至少一個鹵素之 n 價的飽和單環狀脂族基團，及 n

價的飽和單環狀聚矽氧 $[\text{RSiO-}]_n [\text{R}_2\text{SiO-}]_p$ 基團；

每個 R 獨立為氫或具至多 20 個碳原子之單價烴；

每個情況的下標 a 及 b 獨立為整數，其中 a 為 2 到 6 及 b 為 0 或 1；

p 為從 0 到 3 之整數；及

n 為從 3 到 6 之整數，

其先決條件是當 b 為 0 時，R 為氫原子，及當 G 為 6 個碳原子之非鹵化飽和單環狀脂族基團時，n 不可為 3。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之含硫的化合物，其中 G 為 n 價的飽和單環狀聚矽氧 $[\text{RSiO-}]_n [\text{R}_2\text{SiO-}]_p$ 基團。

15. 根據申請專利範圍第 13 項之含硫的化合物，其係選自：

2-〔4,6-雙-(2-巰基-乙基)-2,4,6-三甲基-〔1,3,5,2,4,6〕三氧三矽雜環己烷-2-基〕-乙烷硫醇、硫代乙酸 2-〔4,6-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-2,4,6-三甲基-〔1,3,5,2,4,6〕三氧三矽雜環己烷-2-基〕-乙酯、2-〔3,4-雙-(2-巰基-乙基)-環戊基〕-乙烷硫醇、2-〔3,5,7-參-(2-巰基-乙基)-環辛基〕-乙烷硫醇、2-〔3,5,7,9-肆-(2-巰基-乙基)-環癸基〕-乙烷硫醇、硫代乙酸 S-{2-〔3,4-雙-(2-乙醯基硫基-乙基)-環戊基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,5,7-參-(2-乙醯基硫基-乙基)-環辛基〕-乙基}酯、硫代乙酸 S-{2-〔3,5,7,9-肆-(2-乙醯基硫基-乙基)-環癸基〕-乙基}酯及其混合物。