

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 歐立佛 李昂-馬力 佛南德 谷賽凌
GUISELIN, OLIVIER LEON-MARIE FERNAND
2. 高 蘇威
SWEI, GWO
3. 大衛 布拉維特
BRAVET, DAVID

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE
2. 美國 U.S.A.
3. 法國 FRANCE

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：

1. 美國；2004年12月01日；60/632,116

2. 美國；2004年12月02日；60/632,644

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

九、發明說明：

[相關申請案之交叉參照]

本專利申請案主張優先於2004年12月1日申請的標題為「RUBBER FORMULATION AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME」的美國臨時專利申請案第60/632,116號，發明者係Olivier Leon-Marie Fernand Guiselin、Gwo Swei及David Bravet，此申請案以全文引用的方式併入本文中。

本專利申請案優先於2004年12月2日申請的標題為「RUBBER FORMULATION AND METHODS FOR MANUFACTURING SAME」的美國臨時專利申請案第60/632,644號，發明者係Olivier Leon-Marie Fernand Guiselin、Gwo Swei及David Bravet，此申請案以全文引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

概言之，本發明係關於橡膠調配物及其製造方法。

【先前技術】

輪胎工業在全世界佔有巨大的市場：2003年輪胎銷售額超過750億美元。在此市場中，所銷售的80%以上的輪胎係用於卡車及客車輪胎應用。很大程度上由於現代車輛的預期使用壽命，一普通客車或卡車在其使用壽命期間可消耗若干副輪胎。因此，在客車與卡車市場中，輪胎銷售多數用於輪胎更換，且在卡車工業環境中經常進行修補。

除全世界對客車與卡車輪胎的強烈需求之外，輪胎市場

已尋求將期望的特性融入一單一輪胎中，通常該等特性彼此會有些排斥。舉例而言，輪胎工業同時需要嚴格的價格控制、長使用壽命、高燃料效率、低聽覺信號、高水平之附著性及抓握防滑性(濕與乾)、高水平之道路控制、高速額定值及高負載容量。當然，在不同應用中強調某些特性；舉例而言，高性能客車輪胎之期望特性與商業卡車輪胎的期望特性可能會大不相同。

在滿足客車輪胎工業中不斷增加的需求的嘗試中，最近在「綠色輪胎」技術中之發展已在以下方面獲得顯著改良：(i)滾動阻力降低且伴隨燃料消耗降低、(ii)在濕條件下可增加安全性之附著性及防滑性及(iii)使用壽命與耐磨性。所謂綠色輪胎技術通常依賴於高度可分散(HD)二氧化矽與雙官能基團矽烷偶合劑之結合。綠色輪胎技術已為人們廣泛接受，據估計，歐洲有80%的原始設備製造商(OEM)市場已由此技術佔領。自基於碳黑的傳統技術向綠色輪胎技術之轉移表明市場中對經改良輪胎調配物之需求。

為滿足工業之該等迫切需求，現代輪胎調配物中期望加強填料，例如碳黑或沉澱二氧化矽(包括HD二氧化矽)。該等填料使耐擦傷與耐磨性顯著改良，藉此延長使用壽命、改良抗拉強度與撕裂強度並改良對輪胎強壯性有貢獻之拉伸模量及硬度。另一方面，填料可能會對輪胎動力學性質(例如滾動阻力及濕防滑性)具有不利影響，且會不利地影響化合物黏度及固化時間，並會不利地影響生產率及成

本。

自上述顯而易見，輪胎工業極為接受能符合上述經常矛盾目標之經改良輪胎調配物。具體而言，該工業接受尤其適用於利用加強填料之輪胎應用之橡膠調配物。

【發明內容】

在一特定實施例中，一橡膠組合物包括奈米顆粒填料與一偶合劑，該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。該填料反應性官能基團包括一或多個選自由磷、硫、鈦、鋳或鋁組成之群之原子。

在另一實例性實施例中，一橡膠組合物包括鋁顆粒及一包括磺酸基填料反應性官能基團之偶合劑。

在又一實例性實施例中，一橡膠組合物包括鋁顆粒填料及一具有鈦酸鹽官能基團之偶合劑。

在一額外實例性實施例中，一橡膠組合物包括鋁顆粒填料及一具有鋳酸鹽官能基團之偶合劑。

在再一實例性實施例中，一橡膠組合物包括奈米顆粒填料，該填料包括排除任何雜質外符合式 $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ 之鋁氧化物-氫氧化物材料，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3-a)/2$ 。該奈米顆粒填料具有至少 2:1 之縱橫比。該橡膠組合物亦包括一偶合劑，該偶合劑包含至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。該填料反應性官能基團包括一或多個選自由硫、鈦、鋳或鋁組成之群之原子。

在另一實例性實施例中，一輪胎包括一複合材料，該複合材料包括一可交聯彈性材料及分散於該可交聯彈性材料

中之奈米顆粒填料。該奈米顆粒填料包括排除任何雜質外符合式 $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ 之鋁氧化物-氫氧化物材料，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3-a)/2$ 。該奈米顆粒填料具有至少2:1之縱橫比。

在一額外實例性實施例中，一製造橡膠調配物之方法包括將奈米顆粒填料與一具有填料反應性官能基團之偶合劑混合。該填料反應性官能基團包括一或多個選自由硫、鈦、鋇或鋁組成之群之原子。該方法進一步包括乾燥該混合物以形成一橡膠反應性填料。

在又一實例性實施例中，一形成橡膠組合物之方法包括將二烯前體、奈米顆粒填料與一偶合劑混合以形成一混合物。該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。該填料反應性官能基團包括一或多個選自由磷、硫、鈦、鋇或鋁組成之群之原子。該方法進一步包括固化該混合物。

【實施方式】

在一特定實施例中，揭示了一種包括奈米顆粒填料及一偶合劑之橡膠組合物。該偶合劑具有至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。在一實例性實施例中，該橡膠組合物包括一硫可固化之可固化彈性體。在另一實例性實施例中，該可固化彈性體係過氧化物可固化的。該填料包括一選自由Al、Sn、In、Sb、過渡金屬或該等元素之混合物組成之群之元素。該填料可係加晶種之鋁氧化物-氫氧化物填料，尤其包括各向異性奈米顆粒初級顆粒。現在轉向偶合劑，該橡膠反應性官能基團可包括

硫。或者，該填料反應性官能基團包括膦酸、次膦酸、磷酸酯、磷酸二酯、磺酸、鈦酸鹽、鋯酸鹽、鋁酸鹽或鋁鋯酸鹽之衍生物。

其中亦揭示了一種製造一橡膠組合物之方法。該方法包括將一偶合劑與奈米顆粒填料混合以形成一混合物並乾燥該混合物以形成一橡膠反應性填料。將該乾燥混合物添加至橡膠前體並固化此橡膠。或者，可在固化之前混合經乾燥奈米顆粒填料、偶合劑及橡膠前體。

該橡膠組合物通常包括一彈性聚合物。彈性聚合物係當變形(拉伸、扭曲、伸長、剪切等)時可回彈為其初始形狀之彼等聚合物。一實例性彈性體係輕度交聯之天然橡膠。其他彈性聚合物包括聚烯烴、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚苯乙烯、二烯、聚矽氧、氟化彈性體及共聚物、嵌段共聚物及其摻和物。可調配成彈性材料之具體聚合物包括丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、乙烯丙烯二烯單體橡膠(EPDM)、氟化彈性體、聚己內醯胺(耐綸6)及腈丁二烯橡膠(NBR)。

彈性聚合物可藉助交聯(例如藉助硫化)固化。在一特定實施例中，彈性聚合物係使用含硫試劑(例如，元素硫、多硫化物及硫醇中至少之一)固化。在另一實施例中，該彈性體係使用諸如金屬過氧化物及有機過氧化物等過氧化物試劑固化。在再一實例中，該組合物可使用含胺基之試劑固化。

在一特定實施例中，彈性聚合物包括二烯彈性體。「二烯」彈性體或橡膠應理解為意指一至少部分地(即，一均

聚物或共聚物)自二烯單體(具有兩個碳-碳雙鍵之單體，無論是否共軛)獲得之彈性體。

實例性二烯彈性體包括：

(a)均聚物，其藉由具有4至12個碳原子之共軛二烯單體聚合獲得；

(b)共聚物，其藉由一或多個共軛在一起的二烯或與一或多個具有8至20個碳原子之乙烯基芳香族化合物共聚合獲得；

(c)三元共聚物，其藉由乙烯共聚合、具有3至6個碳原子之 α -烯烴與一具有6至12個碳原子之非共軛二烯單體共聚合獲得，例如，自乙烯獲得之彈性體、自丙烯與一上述類型之非共軛二烯單體(例如具體而言1,4-己二烯、亞乙基降冰片烯或二環戊二烯)獲得之彈性體；及

(d)異丁烯與異戊二烯之共聚物(丁基橡膠)，且亦包括該類型共聚物之鹵化(尤其係氯化或溴化)型式。

不飽和二烯彈性體(具體而言係上述類型(a)或(b)之彼等彈性體)尤其適用於輪胎胎面。共軛二烯包括1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C_1 - C_5 烷基)-1,3-丁二烯(例如，2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-異丙基-1,3-丁二烯)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯及2,4-己二烯。乙烯基芳香族化合物包括(例如)苯乙烯、鄰-、間-及對-甲基苯乙烯、市售混合物「乙烯基甲苯」、對-第三丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯代苯乙烯、乙烯基三甲苯、二乙烯基苯及乙烯基

茶。

該組合物之二烯彈性體可選自由高度不飽和二烯彈性體組成之群，其由以下組成：聚丁二烯(BR)、合成聚異戊二烯(IR)、天然橡膠(NR)、丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯-異戊二烯共聚物(BIR)、丁二烯-丙烯腈共聚物(NBR)、異戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)、丁二烯-苯乙烯-異戊二烯共聚物(SBIR)及該等彈性體之混合物。

在一特定實施例中，該橡膠組合物係用於新或舊輪胎(翻新輪胎之情況)之胎面。當此一胎面欲用於(例如)一客車輪胎時，該二烯彈性體係(例如)SBR或SBR/BR、SBR/NR(或SBR/IR)、或者BR/NR(或BR/IR)摻和物(混合物)。

當該胎面欲用於諸如重型車輛輪胎等通用輪胎時，二烯彈性體較佳係異戊二烯彈性體。「異戊二烯彈性體」包括異戊二烯均聚物或共聚物，換言之，一選自由天然橡膠(NR)、合成聚異戊二烯(IR)、各種異戊二烯共聚物及該等彈性體之混合物組成之群之二烯彈性體。異戊二烯共聚物包括異丁烯-異戊二烯共聚物(丁基橡膠--IIR)、異戊二烯-苯乙烯共聚物(SIR)、異戊二烯-丁二烯共聚物(BIR)或異戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBIR)。或者，二烯彈性體係至少部分地由高度不飽和彈性體(例如，SBR彈性體)形成。

在另一實例中，該組合物包括至少一實質上飽和之二烯彈性體，例如至少一EPDM共聚物。在另一實例性實施例

中，該橡膠組合物包含一單一的二烯彈性體或若干二烯彈性體之混合物，該(等)二烯彈性體可與除二烯彈性體以外之任何類型合成彈性體或甚至與除彈性體以外之聚合物(例如熱塑性聚合物)組合使用。

一般而言，該橡膠組合物係藉由橡膠調配技術中習知之方法調配，例如將各種可硫化組份橡膠與各種常用添加劑材料混合，該等添加劑材料可係(例如)固化助劑(例如，硫、活化劑、阻滯劑與促進劑)、處理添加劑(例如，油、包括黏性樹脂在內的樹脂及增塑劑、填料、顏料、脂肪酸、氧化鋅、蠟、抗氧化劑及抗臭氧劑、膠溶劑)及加強材料(例如碳黑)。

一般而言，下述顆粒填料係用作加強材料。實例性填料包括金屬氧化物與氫氧化物。舉例而言，顆粒填料可係一含鋁陶瓷(例如，鋁氧化物與氫氧化物)及鋁矽酸鹽。鋁氧化物與氫氧化物包括過渡型氧化鋁(例如 γ 氧化鋁)、三水合鋁、水鋁石及勃姆石。通常，可由式 $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ 表示鋁氧化物與氫氧化物，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3-a)/2$ 。舉例而言，當 $a=0$ 時對應於氧化鋁(Al_2O_3)且 $a=1$ 時對應勃姆石。鋁矽酸鹽包括(例如)水合鋁矽酸鹽(例如，水鋁英石)、非水合鋁矽酸鹽(例如紅柱石)、鋁矽酸鈉/鉀(例如霞石)、水合鋁矽酸鈉(例如方沸石)。

其他實例性實施例包括金屬氧化物(例如，氧化鐵、二氧化鈦及氧化鋇)及金屬氫氧化物(例如氫氧化鎂與針鐵礦)。在另一實例性實施例中，該顆粒填料包括已用金屬

氧化物與氫氧化物(例如，鋁氫氧化物與氧化物、二氧化鈦及二氧化鋇)塗敷的碳黑。

舉例而言，該顆粒填料可具有一包括氧及至少一選自由 Al、Sn、In、Sb、Mg、過渡金屬或該等元素之混合物組成之群之元素的組成。在一實例性實施例中，除任何雜質外，該等顆粒對應於通式 $M_xA_ySi_zO_b(OH)_a(H_2O)_c(X)_d$ ，其中

- $x \geq 0$ ， $y \geq 0$ ， $z \geq 0$ ， $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ， $(a+b) > 0$ ， $c \geq 0$ ， $d \geq 0$ ，
- M係選自包括 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Ba^{++} 或該等陽離子之混合物之群，
- A係選自包括 Al、Sn、In、Sb、過渡金屬或該等金屬之混合物之群，
- X係選自包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CO_3^{-2} 、 SO_4^{-2} 、 PO_4^{-3} 、 NO_3^- 、其他陰離子或該等陰離子之混合物之群。

在一實例性實施例中，該顆粒填料包括一排除任何雜質外對應於通式 $Al_ySi_zO_b(OH)_a(H_2O)_c$ 之水合鋁矽酸鹽，其中 $y > 0$ ， $z > 0$ ， $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ， $(a+b) > 0$ ， $c \geq 0$ 。在一特定實施例中，該比例 (Al 莫耳數 / Si 莫耳數) 係高於 1/4 且較佳高於 1/2、1/1 或甚至 2/1。

該顆粒材料之形態可以初級粒徑(更具體而言，平均初級粒徑)來定義。該顆粒材料可具有一較細小粒徑或微晶尺寸。本文所用「平均粒徑」係指初級顆粒之平均最長或長度尺寸。由於某些實施例(涵蓋於下文更詳細闡述中)之顆粒之細長形態，習用表徵技術通常不適用於度量平均粒

徑，此乃因表徵技術通常係基於粒子係球形或近似球形之假設。因此，平均粒徑係藉由取若干代表性樣品並以物理方式量測代表性樣品中所發現之粒徑(最長尺寸)來測定。該等樣品可藉由各種表徵技術取得，例如藉由掃描電子顯微鏡方法(SEM)。術語平均粒徑亦指涉及個別可辨認粒子(無論係分散還是結塊形式)之初級粒徑。

通常，平均粒徑不大於約1000奈米，且位於約10至1000奈米之範圍內。其他實施例具有甚至更細小之平均粒徑，例如不大於約400奈米、不大於約200奈米、100奈米，及甚至具有小於50奈米之平均初級粒徑之粒子，其呈現微細顆粒材料形式。

在某些情況下，由於某些實施例之方法限制，最小平均粒徑係限於(例如)不小於約5奈米、不小於約10奈米、不小於約75奈米、不小於約100奈米或不小於約125奈米。舉例而言，在扁平狀加晶種之鋁氧化物-氫氧化物粒子之情況下，最小平均初級粒徑通常係100奈米。

除顆粒材料之平均粒徑外，顆粒材料之形態可進一步以比表面積表徵。此處，係使用常用BET技術來確定顆粒材料之比表面積。根據本文實施例，顆粒材料具有一通常不低於約10平方米/克(例如，至少約25平方米/克、至少約30平方米/克、至少約70平方米/克或至少約90平方米/克)之較高比表面積。由於比表面積係粒子形態及粒徑之函數，故該等實施例之比表面積通常不大於約400平方米/克，例如不大於約350平方米/克或不大於約300平方米/克。比表

面積之範圍係約30至300平方米/克。

該顆粒材料之形態可進一步以密度表徵。對於鋁材料而言，顆粒材料之密度係(例如)至少約0.35克/立方公分，例如至少約0.38克/立方公分或至少約0.40克/立方公分。

顆粒材料通常藉助一加晶種處理途徑形成，該途徑係利用熱處理將至少一種固體顆粒前體製成一期望顆粒產品。通常，處理係於高溫及壓力下在一可為前體之轉化或消耗提供凝核及生長中心之微細晶種材料之存在下利用一前體之水熱處理。在某些情況下，水熱過程不需要壓力控制，且可於1大氣壓下實施。然而在許多情況下，使用壓力控制較佳。水熱處理包括一溶解/再沉澱反應，且再沉澱發生於晶種周圍。最終粒子之材料前體通常包括一或若干分散於溶液或水中之礦物質、離子或氣體物質 $A_i(1 \leq i \leq n)$ 。礦物質係由分散於溶液中之固體粒子構成，該等粒子不能太粗大以便促進溶解過程。至少一種材料前體(例如A1)應係一礦物質。該等材料前體通常根據以下反應圍繞晶種 $S_j(1 \leq j \leq L)$ 再沉澱以形成一或若干新材料 $B_j(1 \leq j \leq m)$ ：



其中： $n \geq 1$ ， $y \geq 0$ ， $m \geq L \geq 1$ ，且 $x \geq 0$ ，較佳 $y=0$ 且 $L=m$ 。

在反應(I)中，新材料 $B_k(1 \leq k \leq L)$ 對應於圍繞晶種 $B_k(1 \leq k \leq L)$ 之沉澱反應之產物。在 $m > L$ 之情況下，新材料 $B_k(L+1 \leq k \leq m)$ 可係固體粒子或可溶物質。該等物質可係能被沖洗掉之副產物或可係最終顆粒材料之期望組份。一般

而言， L 等於1以產生一單一類型之初級粒子。或者， L 可等於2或以上以產生至少兩種不同類型奈米粒子之混合物。舉例而言，在某些橡膠應用中，期望減少填料-填料交互作用及填料形成網狀結構之傾向。此可使用具有不同表面化學性質之不同填料達成。當然，不同填料可於調配作業期間摻合。然而，橡膠內每一聚集體/結塊應由單一類型之初級粒子構成。該製程($L \geq 2$)可提供製造由至少兩種不同類型之初級粒子構成之聚集體之可能性。此外，在乾燥過程期間，不同初級粒子較不可能形成難以分散於聚合物組合物中之強結塊。

諸如酸、鹼、磷酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、胺或聚合物等若干化學添加劑可單獨或組合使用以調節溶解/沉澱過程或穩定初始材料前體分散液。然而，某些添加劑亦可抑制該過程。

該過程較佳於水中實施。或者，將一諸如醇之共溶劑添加至水中。亦可使用其他極性溶劑或若干溶劑之組合。

在水熱處理之後，通常藉助一在消除水後限制粒子聚結之過程(例如冷凍乾燥、噴霧乾燥或其他技術)去除液體成份以防止過度聚結。在某些情況下，可使用超濾處理或熱處理以去除水。其後，可將所獲得塊碾碎為(例如)100網目。應注意，本文所闡述之粒徑通常係闡釋藉助處理形成之單一微晶/初級粒子，而非某些實施例中可保留之任何聚集體/結塊。該加晶種之顆粒材料在納入橡膠複合物之前可係由完全分散、部分結塊或完全結塊之粒子組成之顆

粒材料塊。最終顆粒材料通常包括水熱製程期間形成之初級粒子、由強力結合在一起的初級粒子構成之聚集體及由聚集體及/或弱力結合在一起的初級粒子構成之結塊。

根據該等實施例，加晶種之顆粒材料之組成可改變，且可包括氧化鐵、水合鋁矽酸鈉/鉀/鈣、鋁矽酸鹽氫氧化物或不同礦物之混合物之初級粒子。舉例而言，可用針鐵礦 $\text{FeO}(\text{OH})$ 作為一材料前體驅製造加晶種之奈米赤鐵礦 (Fe_2O_3)。赤鐵礦至針鐵礦之轉化較佳係於高於 100°C 之溫度及高於 5 巴之壓力下實施。值得注意的是，該加晶種之顆粒材料可係一含鋁之陶瓷材料。

在水合鋁矽酸鈉/鉀/鈣之情況下，一個實施例需要一加晶種之方沸石。方沸石係具有以下化學式 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 之沸石。方沸石有時稱為方沸岩，但方沸石較佳。然而，方沸石的結構具有一容許大離子及分子駐留且實際上在整個框架內部四處移動之典型沸石孔。該結構包括容許水及大離子進出該晶體結構之大開口通道。該等通道之尺寸控制分子或離子之尺寸，且因此諸如方沸石之沸石可作為一化學篩。在某一組合物中，一部分鈉由鉀及/或鈣代替。因此，一更通用的式係 $(\text{Na}, \text{K}, \frac{1}{2}\text{Ca})_1\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 。

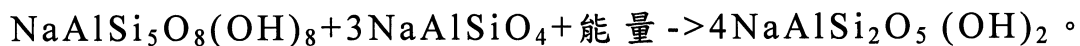
Na-斜發沸石係一具有簡化化學式 $\text{NaAlSi}_5\text{O}_8(\text{OH})_8$ 之沸石。然而，一部分鈉可由鉀及/或鈣代替。因此，Na-斜發沸石之更通用化學式係 $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。在某些水熱條件 ($\log([\text{Na}+]/[\text{H}+]) > 9$ ， $\log([\text{H}_4\text{SiO}_4]) > -4$ ， $\text{pH} > 9$ ，溫度 $> 100^\circ\text{C}$ 及高壓) 下，Na-斜發

沸石、三水鋁石與氫氧化鈉之混合物會溶解並根據以下反應再沉澱為方沸石：



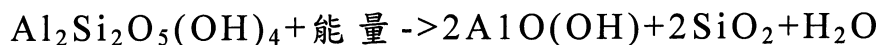
因此，可使用Na-斜發沸石、三水鋁石與氫氧化鈉作為材料前體且以方沸石粒子作為晶種製造加晶種之奈米方沸石顆粒。

亦可使用Na-斜發沸石與霞石作為材料前驅體且以方沸石粒子作為晶種製造加晶種之奈米方沸石粒子：



在上述反應中，霞石使用一簡化化學式 NaAlSiO_4 。通常，霞石具有一通用化學式 $(\text{Na}_{3/4}-\text{K}_{1/4})\text{AlSiO}_4$ 。

在另一實施例中，該顆粒材料係加晶種之勃姆石與沉澱二氧化矽之混合物。該製程使用高嶺石，其易於獲得作為勃姆石與沉澱二氧化矽前體。在酸性條件($\text{pH} < 4$)、溫度介於125至175℃之間及高壓($P > 10$ 巴)下，高嶺石溶解並可再沉澱為勃姆石與二氧化矽。該溶解沉澱反應藉由以下反應表示：



使用非晶形二氧化矽晶種可避免形成對健康具有危害之晶體二氧化矽。

由不同初級粒子構成的奈米加強填料的生產尤其用於輪胎工業以降低填料結塊傾向，此可導致較高滾動阻力及較低濕防滑性。

在含鋁材料之情況下，一實施例需要加晶種之鋁氧化

物-氫氧化物，尤其係勃姆石。在另一實施例中，該產品係加晶種之氧化鋁，具體而言係加晶種之過渡型氧化鋁，例如 γ 、 δ 、 θ 氧化鋁或其組合。排除任何雜質外，該材料通常對應於式： $Al(OH)_aO_b$ ，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3-a)/2$ 。舉例而言，當 $a=0$ 時對應於氧化鋁(Al_2O_3)且 $a=1$ 時對應於勃姆石。該製程通常使用氫氧化鋁，例如呈三水鋁石、三羥鋁石或礬土形式之ATH(三羥化鋁)作為含鋁前體，其係藉助加晶種之水熱處理來處理。本文中術語「含鋁加晶種之顆粒材料」或「加晶種之含鋁顆粒材料」皆係指此段中上述材料。

該顆粒材料在納入橡膠複合物之前可係一由完全分散、部分結塊或完全結塊之粒子構成之顆粒材料塊。在乾燥形式下，該顆粒材料可描述為粉末。該顆粒材料較佳具有一高解聚結速度。該解聚結速度可於600瓦超音波探針之100%功率下藉由超音波解聚結測試測定。在鋁氧化物或氫氧化物顆粒材料及加晶種之含鋁顆粒材料之情況下，解聚結速度較佳不小於 5×10^{-3} 微米⁻¹/秒，且通常不小於 6×10^{-3} 微米⁻¹/秒。關於解聚結速度量測技術之額外詳細說明可見美國專利第6,610,261號。該表徵技術依賴於(具體而言)藉由超音波振盪打碎結塊之作業期間連續量測結塊尺寸之變化。該技術通常需要將填料引入一液體以形成均勻液體懸浮液，藉助一迴路循環該呈流體形式之液體懸浮液，該迴路包括一當流體經過時打碎結塊之破碎構件及一在規定間隔時間「t」下量測該等結塊尺寸「d」並將尺寸

d之變化記錄為時間t之函數的雷射粒徑計。解聚結速度係以由雷射粒徑計所記錄之曲線 $1/d(t)=f(t)$ 在穩態解聚結條件區域內的斜率表示。

經10分鐘超音波處理後，量測結塊尺寸分佈。結塊尺寸分佈通常包括2個峰。第一個峰對應於經超音波處理後留下的結塊；第二個峰對應於初級粒子或未能進一步解聚結之小聚集體。根據本發明，較佳者係經10分鐘超音波測試後展示明顯第二峰之顆粒材料。讓我們來考慮第一峰下之面積 AREA-1 與第二峰下之面積 AREA-2。比例 AREA-2/AREA-1 較佳大於1/4、1/2或1。

通常，控制加晶種之含鋁顆粒材料之形態以使其用作橡膠組合物中之高性能填料。根據一實施例，該顆粒材料之縱橫比定義為最長尺寸與垂直於該最長尺寸之次最長尺寸之比，其通常不小於2:1，且較佳不小於3:1、4:1或6:1。實際上，某些實施例具有相對細長的粒子，例如不小於8:1、10:1，且在某些情況下不小於14:1。尤其應提及的是針形粒子，該等粒子可進一步根據定義為第二最長尺寸與第三最長尺寸之比的第二縱橫比表徵。第二縱橫比通常不大於3:1，典型地不大於2:1、或甚至1.5:1，且通常約1:1。第二縱橫比通常描述粒子在一垂直於最長尺寸之平面內之截面幾何形狀。應注意，由於本文所用術語縱橫比係指最長尺寸與次最長尺寸之比例，故其可稱為初級縱橫比。

根據另一實施例，該顆粒材料可係扁平狀，其中片狀粒子通常具有一伸長結構，其具有上文結合針形粒子描述之

縱橫比。然而，片狀粒子通常具有相對主表面，該等相對主表面通常係平面且通常彼此平行。此外，該等片狀粒子可表徵為具有較針形粒子為大之第二縱橫比，通常不小於約3:1，例如不少於約6:1或甚至不少於10:1。通常，垂直於相對主表面或面之最短尺寸或邊緣尺寸一般小於50奈米，例如小於約20奈米或小於約10奈米。該加晶種之含鋁顆粒材料之形態可進一步以粒徑(更具體而言，平均粒徑)定義，如上所述。

已發現，本發明加晶種之含鋁顆粒材料具有一微細平均粒徑，而有時競爭性未加晶種技術通常不能提供該等微細平均粒徑。就此而言，應注意，通常於文獻中所報導之粒徑未如同本說明書一般闡述為平均數，而是闡述為自該顆粒材料樣品之物理檢測所得粒徑之標稱範圍。因此，先前技術樣品之平均粒徑應屬於先前技術中所報導之範圍，通常位於所報導預期高斯粒徑分佈範圍之約算術中點處。或者換言之，儘管未加晶種之技術可能報導微細粒徑，但該微細粒徑通常表示所觀察粒徑分佈之下限而非平均粒徑。

同樣，以類似方式，上文所報導之縱橫比通常對應於取自代表性取樣之平均縱橫比而非該顆粒材料縱橫比之上限或下限。通常於文獻中所報導之粒子縱橫比未如同本說明書一般闡述為平均數，而是闡述為自顆粒材料樣品之物理檢測所得縱橫比之標稱範圍。因此，先前技術樣品之平均縱橫比應屬於先前技術中所報導之範圍，通常位於所報導預期高斯粒子形態分佈範圍之約算術中點處。或者換言

之，儘管未加晶種之技術可能報導縱橫比，但該數據通常表示所觀察縱橫比分佈之下限而非平均縱橫比。

在一含鋁加晶種之材料樣品之情況下，處理首先提供存於一懸浮液中之固體顆粒勃姆石前體與勃姆石晶種，並加熱處理(例如藉由水熱處理)該懸浮液(或溶膠或漿液)以將勃姆石前體轉化為由粒子或微晶形成之勃姆石顆粒材料。儘管某些實施例利用如此形成之水熱處理產物作為一填料，但其他實施例利用熱處理以實現至氧化鋁(尤其過渡型氧化鋁)之多晶型轉變。根據一態樣，該顆粒材料(包括勃姆石與過渡型氧化鋁)具有一相對細長之形態，如上所述。此外，與勃姆石有關之形態特徵皆保持於過渡型氧化鋁顆粒材料中。

本文所用術語「勃姆石」通常表示水合氧化鋁，包括礦物勃姆石(通常係 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 且具有約15%之水含量)及假勃姆石(水含量高於15%，例如20至38重量%)。應注意，勃姆石(包括假勃姆石)具有一特定且可確認之晶體結構，且因而具有獨特的X射線衍射圖案，且因此區別於其他含鋁材料，包括其他水合氧化鋁，例如ATH(三羥化鋁)、本文所用的用於製造勃姆石顆粒材料之普通前驅體材料。

現在轉向可藉由製造加晶種之含鋁顆粒材料的製程之詳細說明，通常使一包括鐵礬土礦物(例如三水鋁石與三羥鋁石)的含鋁材料前驅體經受水熱處理，如共同擁有之專利案美國專利第4,797,139號中之概述。更特定言之，可藉由以下形成該顆粒材料：在懸浮液中組合前驅體與晶種

(具有期望結晶相及組成，例如勃姆石晶種)，將該懸浮液(或者溶膠或漿液)暴露於熱處理以使原料轉化為晶種組成(在此情況下係勃姆石)。該等晶種可為晶體轉化及前驅體生長提供一模板。通常於一自體環境下(換言之，於一高壓釜中)實施加熱，以便於處理期間產生一高壓。懸浮液之pH通常選自一小於7或大於8之值，且勃姆石晶種材料具有較約0.5微米更微細之粒徑，較佳小於100奈米且甚至更佳小於10奈米。在晶種結塊之情況下，晶種粒徑係指晶種初級粒徑。一般而言，晶種粒子係以大於約1重量%勃姆石前驅體之量存在，通常至少2重量%，例如2至40重量%，更典型地5至15重量%(以 Al_2O_3 計算)。前驅體材料通常係以60%至98%(較佳85%至95%)之固體含量百分比裝載。於高於約 120°C (例如高於約 100°C)或甚至高於約 120°C (例如高於約 130°C)之溫度下實施加熱。在一實施例中，該處理溫度係高於 150°C 。通常，處理溫度低於約 300°C ，例如低於約 250°C 。通常於高壓釜中在例如介於約 1×10^5 牛頓/平方米至約 8.5×10^6 牛頓/平方米之間的高壓下實施處理。在一實例中，該壓力係自體產生，通常約 2×10^5 牛頓/平方米。

在較不純淨前驅體材料(例如礬土)之情況下，通常用去離子水洗滌(例如沖洗)該材料，以沖去諸如矽及氫氧化鈦等雜質及自採礦製程保留於源礬土中之其他殘餘雜質。

可用擴展之水熱條件與較低加晶種量及酸性pH結合製造顆粒含鋁材料，此可導致勃姆石沿一或兩個軸之優先生

長。一般而言，較長時間之水熱處理可用於製造甚至更長及更高縱橫比之勃姆石粒子及/或較大粒子。時間段通常自約1至24小時，較佳1至3小時。

在熱處理與結晶轉化之後，通常期望藉助一在去除水時可限制勃姆石粒子結塊之方法(例如，冷凍乾燥、噴霧乾燥或其他技術)去除液體成份以防止過度結塊。在某些情況下，可使用超濾處理或熱處理去除水。其後，若需要可將所得塊碾碎(例如)為100網目。應注意，本文所述之粒徑通常描述藉助處理形成之單一微晶，而非任何可保留於某些實施例中之聚集體。

在處理顆粒材料期間可改變若干變量以獲得期望形態。該等變量主要包括重量比(換言之，前驅體(即，原料材料)與晶種之比)、處理期間所用酸或鹼之特定類型或物質(及相對pH水平)及系統溫度(其係與自體水熱環境中之壓力成正比)。

具體而言，當改變重量比同時保持其他變量不變時，將會改變形成勃姆石顆粒材料之粒子的形狀與尺寸。舉例而言，當於180°C下在2重量%硝酸溶液中實施2小時處理時，90:10之ATH：勃姆石比(前驅體：晶種比)形成針形粒子(ATH係一勃姆石前驅體物質)。相反，當ATH：勃姆石晶種之比例降至80:20之值時，該等粒子變成更橢圓之形狀。此外，當該比例進一步降至60:40時，該等粒子變成接近球形。因此，最典型地，勃姆石前體與勃姆石晶種之比係不小於約60:40，例如不小於約70:30或80:20。然而，

為確保足夠加晶種量以促進期望之微細顆粒形態，勃姆石前驅體與勃姆石晶種之重量比通常不大於約98:2。根據上述，重量比增加通常會使縱橫比增加，而重量比降低通常會使縱橫比降低。

此外，當改變酸或鹼類型而保持其他變量不變時，可影響粒子之形狀(例如，縱橫比)與尺寸。舉例而言，當於180℃下以90:10之ATH：勃姆石晶種比在2重量%硝酸溶液中處理2小時時，所合成粒子通常為針形。相反，當用濃度為1重量%或以下之HCl代替該酸時，所合成之粒子通常係接近球形。當使用2重量%或以上之HCl時，所合成之粒子通常成為針形。於1重量%甲酸中時，所合成之粒子係片狀。此外，使用諸如1重量%之KOH等鹼性溶液時，所合成之粒子係片狀。當使用酸與鹼之混合物(例如1重量%KOH與0.7重量%硝酸)時，所合成粒子之形態係片狀。值得注意的是，上述酸與鹼之重量%值僅基於各固體懸浮液或漿液之固體含量，而非基於漿液總重量之總重量%。

適宜之酸與鹼包括無機酸(例如硝酸)、有機酸(例如甲酸)、鹵素酸(例如氫氯酸)及酸性鹽(例如硝酸鋁及硫酸鎂)。有效鹼包括(例如)胺(包括氨)、鹼金屬氫氧化物(例如氫氧化鉀)、鹼性氫氧化物(例如氫氧化鈣)及鹼性鹽。

此外，當改變溫度而保持其他變量不變時，通常粒徑會發生明顯變化。舉例而言，當以90:10之ATH:勃姆石晶種比在2重量%硝酸溶液中於150℃下處理2小時時，自XRD(X射線衍射表徵)發現之晶粒尺寸係115埃。然而，人

們發現於160°C下之平均粒徑係143埃。因此，當溫度增加時，粒徑亦增加，此表示粒徑與溫度之間呈正比關係。

根據本文所述之實施例，可使用一較有效且靈活之製程方法將顆粒材料設計為期望形態。尤為重要的是，該等實施例利用加晶種處理，從而獲得具有高過程控制度之成本有效的處理途徑，其可達成期望微細平均粒徑及受控粒徑分佈。將(i)確定並控制過程方法中之關鍵變量(例如，重量比、酸與鹼物質及溫度)與(ii)加晶種技術組合起來具有重要意義，其可提供期望顆粒材料形態之可重複與可控處理。

如上所述，如此形成之水熱處理之顆粒材料在某些實施例中可用作加強填料，而在其他實施例中，可繼續處理以形成轉化形式之填料。在此情況下，經水熱處理之顆粒材料形成可進一步熱處理之原料材料。對於來自水熱處理之勃姆石顆粒材料而言，進一步熱處理會導致向過渡型氧化鋁之轉化。此處，藉由於一足以導致向過渡相氧化鋁或若干過渡相之組合轉化之溫度下煅燒來熱處理勃姆石原料材料。通常，煅燒或熱處理係於高於約250°C但低於1100°C之溫度下實施。於低於250°C之溫度下，通常不會發生向過渡型氧化鋁之最低溫度形式 γ 氧化鋁之轉化。於高於1100°C之溫度下，該前驅體通常會轉化為 α 相，應避免此種情況以獲得過渡型氧化鋁顆粒材料。根據某些實施例，係於高於400°C(例如不低於約450°C)之溫度下實施煅燒。最高煅燒溫度可低於1050或1100°C，該等較高溫度通常獲得顯著比例之 θ 相氧化鋁，即過渡型氧化鋁之最高溫度形

式。

其他實施例係於低於 950°C (例如介於 750 至 950°C 之間)之溫度下實施以形成顯著含量的 δ 氧化鋁。根據特定實施例，係於低於約 800°C (例如低於約 775°C 或 750°C)之溫度下實施煅燒以實現向主要 γ 相之轉變。

可於各種環境(包括受控氣體及壓力環境)中實施煅燒。由於通常係藉由實施煅燒來達成前體材料之相變而非化學反應，且由於所產生材料主要係氧化物，故，除了大多數期望的過渡型氧化鋁最終產物外，不需要實施特殊氣體與壓力環境。

然而，通常實施一受控時期的煅燒以實現批料與批料之間的可重複及可靠轉化。此處，最典型地，不實施衝擊煅燒，此乃因其難以控制溫度且因而難以控制相分佈之故。因此，煅燒時間通常介於約 0.5 分鐘至 60 分鐘之間，通常係 1 分鐘至 15 分鐘。

通常，由於煅燒，顆粒材料主要(大於 $50\text{ wt\%}$)係過渡型氧化鋁。更典型地，發現經轉化顆粒材料包含至少 $70\text{ wt\%}$ (通常至少 $80\text{ wt\%}$ ，例如至少 $90\text{ wt\%}$)之過渡型氧化鋁。根據不同實施例，可改變過渡型氧化鋁相之確切構成，例如過渡相之摻和物或實質上一單一相之過渡型氧化鋁(例如，至少 $95\text{ wt\%}$ 、 $98\text{ wt\%}$ 或甚至高達 $100\text{ wt\%}$ 之單一相過渡型氧化鋁)。

根據一特定特徵，勃姆石原料材料之形態主要保持於最終形成之過渡型氧化鋁中。因此，根據上述教示可將勃姆

石設計成期望形態特徵並保持彼等特徵。舉例而言，已有實施例展示至少可保持原料材料之比表面積，且在某些情況下，表面積增加至少8%、10%、12%、14%或以上之量。

在加晶種含鋁顆粒材料之情況下，其重要意義係在於加晶種處理途徑，此乃因用於形成加晶種顆粒材料之加晶種處理不僅允許密切控制前驅體形態(其主要保持於最終產物中)，而且據信該加晶種處理途徑亦可使最終產物中顯示優於藉由習用未加晶種處理途徑所形成顆粒材料之期望物理性質(包括組成、形態及晶粒特性)。

除填料外，該橡膠組合物還包括一或多種偶合劑。通常，一偶合劑包括至少一個與彈性體反應之橡膠反應性官能基團且包括至少一個與填料反應之填料反應性官能基團。通常，該偶合劑可在加強填料與彈性體之間建立化學及/或物理連接。此外，該偶合劑可促進填料在彈性體內之分散。

在一特定實施例中，該偶合劑包括一具有通式Y-T-X之鏈段，其中Y代表能與加強填料鍵結之官能基團，X代表能與彈性體鍵結之官能基團，且T代表鏈接X與Y之基團。在一實例性實施例中，該偶合劑可符合通式Y-T-X-R，其中R係任何功能性或非功能性基團。在另一實例性實施例中，該偶合劑符合通式Y₁-T₁-X-T₂-Y₂，其中T₁與T₂可係相同基團或不同基團且其中Y₁與Y₂可係相同官能基團或不同官能基團。其他用於形成具有一個以上可與彈性體或填料

反應的官能基團之偶合劑之通式包括 $(Y_i-Ti)_{1 \leq i \leq n}-X$ ； $Y-(Ti-Xi)_{1 \leq i \leq n}$ ；及 $(Y_i)_{1 \leq i \leq n}-T-(X_j)_{1 \leq j \leq m}$ ，其中 n 與 m 係大於零的整數。

一般而言， X 基團係可與彈性體反應之橡膠反應性官能基團。舉例而言， X 基團可包括硫或一不飽和碳-碳鍵結，當經受溫度時，該不飽和碳-碳鍵結可於硫之存在下或在觸媒(例如，過氧化物)之幫助下與彈性體反應。在一實例性實施例中， X 基團包括硫(例如，多硫化物)、黃原酸鹽基團、硫代碳酸酯基團、硫代胺基甲酸酯基團、硫代醋酸酯基團、縮硫醇基團及硫醇。實例性多硫化物包括二硫化物、三硫化物及四硫化物基團。硫代碳酸酯包括二硫代碳酸酯與三硫代碳酸酯基團。硫代胺基甲酸酯基團包括單硫代胺基甲酸酯與二硫代胺基甲酸酯且硫代醋酸酯基團包括硫代醋酸酯與二硫代醋酸酯基團。在另一實例中， X 基團包括縮硫醇。在再一實例性實施例中， X 基團包括硫化胺，例如二硫化胺。

在一特定實施例中，當 X 基團位於偶合劑之末端時，例如符合式 Y_n-T-X (其中 n 係大於零的整數) 之試劑， X 基團除其他外還可包括硫醇或乙烯基端基，例如在丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯官能基團中發現的基團。

一般而言， Y 基團係一可與填料反應之填料反應性官能基團。在一實例性實施例中， Y 基團包括磷。舉例而言， Y 基團可包括至少一磷酸根或焦磷酸根基團。含磷 Y 基團之實例性實施例包括膦酸基團、次膦酸基團、磷酸單酯基

團、磷酸二酯基團及其衍生物。舉例而言，Y基團可符合以下各式：膦酸： $(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})-\text{R}$ ；次膦酸： $(\text{OH})_1\text{P}(\text{O})-(\text{Ri})_{1 \leq i \leq 2}$ ；磷酸單酯： $(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$ ；及磷酸二酯： $(\text{OH})_1\text{P}(\text{O})-(\text{O}-\text{Ri})_{1 \leq i \leq 2}$ ，其中(O)代表一 $\text{P}=\text{O}$ 雙鍵。在一實例中，Y基團可係膦酸或用單價陽離子取代氫之次膦酸。在另一實例中，Y基團可包括膦酸或次膦酸之酯衍生物，其中酯係由烷基(例如，甲基、乙基及丙基)、芳基形成之酯且係取代OH基團之氫。在再一實例中，Y基團包括膦酸及用三烷基甲矽烷基或三烷基胺基取代OH基團之氫的膦酸衍生物。在另一實例性實施例中，Y基團包括磷酸單酯與磷酸二酯。如上所述，OH基團可用酯基團代替，例如三烷基甲矽烷基、三烷基胺基或經單價陽離子取代之烷基化合物。

在一實例性實施例中，Y基團包括磺酸基及其衍生物，若上所述。舉例而言，Y基團可符合含硫之酸之式： $(\text{OH})_1\text{S}(\text{O})_{3-z}-\text{R}$ ，其中(O)代表 $\text{S}=\text{O}$ 雙鍵且z等於1或2。在另一實例性實施例中，Y基團包括鈦，例如鈦酸根基團或包括至少一鏈接至氧原子之鈦原子之基團。在再一實例性實施例中，Y基團包括鋇，例如鋇酸根基團及包括至少一鏈接至氧原子之鋇原子之官能基團。在又一實施例中，Y基團包括鋁，例如鋁酸根、鋁鋇酸根及鋁矽酸根。此外，如上所述，Y基團可包括鈦酸根、鋇酸根或鋁酸根之衍生物。

若該偶合劑包含單一類型之Y填料反應性官能基團，則

該特定Y基團可不為甲矽烷基或無矽原子。然而，當該偶合劑包括一種以上類型之Y填料反應性官能基團，或其由若干具有不同基團Y之不同化學化合物構成時，一部分(小於90%)Y基團可係矽烷偶合劑。具體而言，在最終產品中連接至填料的一部分(大於10%)Y基團不為矽烷偶合劑。此可藉由(例如)NMR檢驗。在最終產品中連接至填料之相當一部分(大於10%)基團Y包括一或多個選自由硫、鈦、鋅或鋁組成之群之原子。

T基團通常將Y基團鏈接至X基團。T基團之實例性實施例包括烷基(例如，甲基、乙基及丙基)與芳基。

在其他實施例中，該偶合劑包括膦酸、次膦酸及磷酸之多硫化物衍生物。舉例而言，該偶合劑可包括經一單價陽離子取代的有機膦酸與有機膦酸酯之二硫化物、三硫化物及四硫化物。實例性實施例包括雙-(膦酸丙基)四硫化物、雙-(膦酸丙基)多硫化物、雙-(二乙基膦酸酯丙基)四硫化物、雙-(二乙基膦酸酯丙基)二硫化物、雙-(二鈉膦酸酯乙基)二硫化物及二硫代酯膦酸酯衍生物。其他實例性偶合劑包括膦酸三烷基甲矽烷基酯烷基多硫化物及膦酸三烷基甲矽烷基酯的酯硫化物。具體偶合劑實施例包括式

$$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{EtO})_2、(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})-((\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2、(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2、$$

$$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{EtO})_2、(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{EtO})_2、(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})-((\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2、(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2及(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})$$

$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{EtO})_2$ ，其中 Et 代表乙基，Me 代表甲基，且 $\text{P}(\text{O})$ 代表一具有雙鍵結氧之磷原子。一其他實例性實施例包括一具有式 $\text{R}-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 之偶合劑，其中 $\text{C}(\text{O})$ 代表雙鍵結至氧之碳原子。

在另一實例性實施例中，該偶合劑包括磺酸衍生物之多硫化物。舉例而言，該偶合劑包括雙-(3-磺酸丙基)多硫化物及其經單價陽離子取代之衍生物。實例性實施例由式 $(\text{HO})\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_n-(\text{CH}_2)_3-\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 、 $(\text{MO})\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_n-(\text{CH}_2)_3-\text{S}(\text{O})_2(\text{OM})$ 表示，其中 n 係大於 1 的整數且 M 代表一單價陽離子。

該偶合劑可由單一化學化合物或若干不同化學化合物之混合物構成。

以填料之表面積計可以 10^{-7} 至 10^{-5} 莫耳/平方米 (例如約 2×10^{-7} 至約 5×10^{-6} 莫耳/平方米) 之量將偶合劑納入橡膠組合物中。當該偶合劑包括一個以上給定類型之官能基團 (例如 Y 官能基團及 X 官能基團) 時，偶合劑之量可較低，例如至多約 2×10^{-6} 莫耳/平方米。一般而言，期望填料顆粒產物具有介於約 10^{-7} 與 10^{-5} 莫耳/平方米之間 (例如 2×10^{-7} 至 5×10^{-6} 莫耳/平方米) 之高 OH 基團密度。此處，平方米代表 CTAB 表面積。因此，舉例而言，若加強填料具有 130 平方米/克之 CTAB 表面積，則偶合劑之量應介於 130×10^{-7} 與 130×10^{-5} 莫耳/克填料之間。當偶合劑具有多個可鍵結至加強填料之官能基團 Y 時，偶合劑之量較佳應小於 2×10^{-6} 莫耳/平方米。

在另一實施例中，偶合劑具有通式 $Y-R_m-Z_n$ ，其中 Y 代表一能夠與加強填料鍵結之官能基團，「n」係等於 1、2 或 3 的整數，且「m」係等於 0、1 或 2 的整數 (n 與 m 之和應等於 1、2、3 或 4)。基團 Zn 代表連接至 Y 能夠與橡膠或塑性化合物鍵結之官能基團。基團 Z 可相同或不同。基團 Rm 代表連接至 Y 之非功能性基團。基團 R 可相同或不同。

可藉由在調配時將各彈性體前驅體、填料與偶合劑混合形成橡膠組合物。或者，可藉由以下形成橡膠組合物：首先藉由混合填料與偶合劑形成一彈性體反應性或橡膠反應性填料，並將此彈性體反應性填料與彈性體前驅體混合。

在一實施例性方法中，混合顆粒填料與偶合劑以形成一混合物。舉例而言，該顆粒填料包括以奈米顆粒為晶種之含鋁填料及偶合劑，其包括(例如)二硫化物基團或一不飽和碳-碳鍵。藉助(例如)可限制結塊之乾燥製程乾燥該混合物以形成一彈性體反應性填料。舉例而言，藉由冷凍乾燥或噴霧乾燥來乾燥該混合物。若該偶合劑包括一對溫度敏感之橡膠官能基團(例如，四硫化物基團)，則於低溫下之溫和乾燥製程較佳。

將彈性體反應性填料添加至彈性體前驅體中並固化該等前驅體以形成該橡膠組合物。舉例而言，該彈性體前驅體可經硫化，例如硫固化或過氧化物固化。偶合劑上之反應性官能基團通常鍵結至彈性體前驅體上之位置。

在另一實施例中，在混合製程期間且於固化之前，將該偶合劑與未經處理填料一起添加至該橡膠調配物中。通常

使用一習用內部混合器實施混合過程。同時添加除硫化體系外的各組份。可添加一第二步驟以使該混合物經受額外熱機械處理。然後，將第一混合步驟之產物收集於外部混合器(通常係一開放式磨機)上，並添加硫化體系。

在另一實施例中，在混合過程之前首先用偶合劑CA-1處理填料，並隨後在混合過程期間與另一偶合劑CA-2一起添加至橡膠調配物中。CA-1與CA-2可相同或不同。

在再一實施例中，揭示了一種包括下述粒子之橡膠調配物，該等粒子排除任何雜質外對應於通式 $M_xA_ySi_zO_b(OH)_a(H_2O)_c(X)_d$ ，其中

- $x \geq 0$ ， $y > 0$ ， $z \geq 0$ ， $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ， $(a+b) > 0$ ， $c \geq 0$ ， $d \geq 0$ ，
- M係選自包括 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Ba^{++} 或該等陽離子之混合物之群，
- A係選自包括 Al、Sn、In、Sb、過渡金屬或該等金屬之混合物之群，
- X係選自包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CO_3^{-2} 、 SO_4^{-2} 、 PO_4^{-3} 、 NO_3^- 、其他陰離子或該等陰離子之混合物之群，

及一偶合劑，其具有多硫化物官能基團且具有至少一個選自由膦酸、次膦酸、磷酸單酯、磷酸二酯、磺酸及其衍生物組成之群之官能基團。

在一特定實施例中，揭示了一種包括下述奈米顆粒填料之橡膠組合物，該奈米顆粒填料之BET比面積至少係約25平方米/克並具有一包括元素氧及至少一選自包括 Al、Sn、In、Sb、Mg、過渡金屬或該等元素之混合物之群的

元素之組成。該橡膠組合物亦包括一偶合劑，該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。該橡膠反應性官能基團包括一或多個選自由磷、硫、鈦、鋯或鋁組成之群之原子。

在另一實施例中，揭示了一種包括奈米顆粒填料與一偶合劑之橡膠組合物，該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。

在一實施例中，揭示了一種包括顆粒填料及一偶合劑之橡膠組合物，該偶合劑具有至少一個具有至少一個硫或一不飽和碳-碳鍵之橡膠反應性官能基團。

在再一實施例中，揭示了一種包括含鋁顆粒及一偶合劑之橡膠調配物，該偶合劑具有一多硫化物官能基團並具有至少一個選自由膦酸、次膦酸、磷酸單酯、磷酸二酯、磺酸及其衍生物組成之群之官能基團。

在又一實施例中，揭示了一種包括加晶種鋁氧化物-氫氧化物顆粒及一偶合劑之橡膠調配物，該偶合劑具有一多硫化物官能基團並具有至少一個選自由膦酸、次膦酸、磷酸單酯與二酯、磺酸及其衍生物組成之群之官能基團。

在另一實施例中，揭示了一種橡膠調配物，其包括含鋁粒子及一包括磺酸官能基團之偶合劑。

在再一實施例中，揭示了一種橡膠調配物，其包括以奈米顆粒為晶種之含鋁材料及一以磷為基質之填料反應性官能基團之偶合劑。

在又一實例性實施例中，揭示了一種下述橡膠調配物，其包括含鋁粒子及一包括一膦酸官能基團與一硫化物官能基團之偶合劑。

在另一實例性實施例中，揭示了一種下述橡膠調配物，其包括粒子及一具有鈦酸根官能基團之偶合劑。

在再一實例性實施例中，揭示了一種下述橡膠調配物，其包括粒子及一具有鋳酸根官能基團之偶合劑。

在另一實例性實施例中，揭示了一種下述橡膠調配物，其包括粒子及一具有鈦酸根或鋳酸根基團與一含磷基團之偶合劑。

在再一實例性實施例中，揭示了一種製造橡膠調配物之方法。該方法包括將奈米顆粒填料與偶合劑混合並乾燥該混合物以形成一橡膠反應性填料。

在另一實例性實施例中，揭示了一種形成一橡膠組合物之方法。該方法包括混合二烯前體、奈米顆粒填料及一偶合劑以形成一混合物並固化該混合物。

上述橡膠組合物之特定實施例可提供若干有利特徵。舉例而言，該等橡膠組合物包括加晶種之含鋁顆粒材料及偶合劑(例如，膦酸之烷基多硫化物衍生物與磺酸之烷基多硫化物衍生物)，可提供低滾動阻力，從而達成較低氣體消耗。該等橡膠組合物可在濕條件下提供附著，且因此提供安全性。該等橡膠組合物亦可提供使用壽命及耐磨性。

具體而言，上述橡膠組合物之實施例可展示經改良之耐磨性。上述橡膠組合物之其他實施例可在濕條件下展示經

改良之表面附著性。耐磨性與附著性之該等改良可歸因於包括高縱橫比含鋁材料(例如高縱橫比勃姆石粒子)與特定偶合劑的彈性體。

儘管已根據具體實施例說明並闡述本發明，但其並非意欲受限於所示細節，乃因可實施各種修改及替代且不會以任何方式背離本發明之範疇。舉例而言，可提供額外或等效替代物且可使用額外或等效生產步驟。因此，熟習該項技術者僅使用常規試驗即可發現本文所揭示之本發明之其他修改與等效物，且據信所有該等修改與等效物皆包括在藉由以下申請專利範圍所定義之本發明範疇內。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種橡膠組合物，其包括奈米顆粒填料及一偶合劑，該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團。該填料反應性官能基團包括一或多個選自由磷、硫、鈦、鋯或鋁組成之群之原子。

六、英文發明摘要：

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

發明專利說明書

中文說明書替換頁(95年12月))

(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：94141928

※ 申請日期：94-11-29

※IPC 分類：C08L 15/00, 9/00

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 3/10

B60C 1/00

橡膠調配物及其製造方法

RUBBER FORMULATION AND METHODS FOR MANUFACTURING
SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商聖高拜陶器塑膠公司

SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.

代表人：(中文/英文)

約瑟夫 P 蘇利文

SULLIVAN, JOSEPH P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻州渥塞斯特市紐包德街1號

1 NEW BOND STREET WORCESTER, MASSACHUSETTS 01615,

U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

十、申請專利範圍：

1. 一種橡膠組合物，其包括奈米顆粒填料與偶合劑，該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團與至少一個填料反應性官能基團，其中該至少一個填料反應性官能基團包括一或多個選自由硫、鈦、鋯與鋁組成之群之原子，該橡膠組合物包括以奈米顆粒填料之表面積計約 10^{-7} 至約 10^{-5} 莫耳/平方米之偶合劑。
2. 如請求項1之橡膠組合物，其進一步包括可固化彈性體。
3. 如請求項2之橡膠組合物，其中該可固化彈性體係二烯彈性體。
4. 如請求項2之橡膠組合物，其中該可固化彈性體可藉由與硫反應固化。
5. 如請求項2之橡膠組合物，其中該可固化彈性體可藉由與過氧化物反應固化。
6. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有一組成，其包括元素氧及至少一選自由Al、Sn、In、Sb、Mg、過渡金屬與該等元素之混合物組成之群之元素。
7. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有通式 $M_xA_ySi_zO_b(OH)_a(H_2O)_c(X)_d$ ，其中：
 - $x \geq 0$ ， $y > 0$ ， $z \geq 0$ ， $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ， $(a+b) > 0$ ， $c \geq 0$ ， $d \geq 0$ ，
 - M係選自由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Ba^{++} 及其組合組成之群，
 - A係選自由Al、Sn、In、Sb、過渡金屬及其組合組成

之群，且

- X係選自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CO_3^{-2} 、 SO_4^{-2} 、 PO_4^{-3} 、 NO_3^- 及其組合組成之群。

8. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有至少約25平方米/克之BET比表面積。
9. 如請求項8之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有至少約30平方米/克之BET比表面積。
10. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括鋁。
11. 如請求項10之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括鋁氧化物-氫氧化物材料。
12. 如請求項11之橡膠組合物，其中該鋁氧化物-氫氧化物材料具有式 $Al(OH)_aO_b$ ，排除任何雜質，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3 - a)/2$ 。
13. 如請求項12之橡膠組合物，其中該鋁氧化物-氫氧化物材料包括過渡型氧化鋁。
14. 如請求項12之橡膠組合物，其中該鋁氧化物-氫氧化物包括勃姆石。
15. 如請求項10之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括加晶種含鋁顆粒材料。
16. 如請求項10之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括鋁矽酸鹽。
17. 如請求項16之橡膠組合物，其中該鋁矽酸鹽具有通式 $M_xAl_ySi_zO_b(OH)_a(H_2O)_c$ ，其中 $x > 0$ ， $y > 0$ ， $z > 0$ ， $a \geq 0$ ，

$b \geq 0$, $(a+b) > 0$, $c \geq 0$, 且 M 係選自由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Ba^{++} 及其組合組成之群。

18. 如請求項 17 之橡膠組合物，其中 Al 莫耳數與 Si 莫耳數之比係至少約 1:4。
19. 如請求項 18 之橡膠組合物，其中該比例係至少約 1:2。
20. 如請求項 19 之橡膠組合物，其中該比例係至少約 1。
21. 如請求項 20 之橡膠組合物，其中該比例係至少約 2。
22. 如請求項 16 之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括具有通式 $\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}_b(\text{OH})_a(\text{H}_2\text{O})_c$ 之水合鋁矽酸鹽，其中 $y > 0$, $z > 0$, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $(a+b) > 0$, 且 $c \geq 0$ 。
23. 如請求項 22 之橡膠組合物，其中 Al 莫耳數與 Si 莫耳數之比係至少約 1:4。
24. 如請求項 23 之橡膠組合物，其中該比例係至少約 1:2。
25. 如請求項 24 之橡膠組合物，其中該比例係至少約 1。
26. 如請求項 25 之橡膠組合物，其中該比例係至少約 2。
27. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括二氧化鈦。
28. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括二氧化鋇。
29. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括氫氧化鎂。
30. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料包括碳黑且用除二氧化矽外的金屬氧化物或金屬氫氧化物中至少之一塗敷。

31. 如請求項之橡膠組合物30，其中該金屬氧化物或金屬氫氧化物中至少之一係選自由氧化鋁、鋁水合物、二氧化鈦與二氧化鋯組成之群。
32. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有不小於2:1之縱橫比。
33. 如請求項32之橡膠組合物，其中該縱橫比不小於3:1。
34. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有不小於5奈米之平均粒徑。
35. 如請求項34之橡膠組合物，其中該平均粒徑不小於10奈米。
36. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有不大於1000奈米之平均粒徑。
37. 如請求項36之橡膠組合物，其中該平均粒徑不大於400奈米。
38. 如請求項37之橡膠組合物，其中該平均粒徑不大於200奈米。
39. 如請求項38之橡膠組合物，其中該平均粒徑不大於100奈米。
40. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有至少約0.35克/立方公分之密度。
41. 如請求項40之橡膠組合物，其中該密度係至少約0.4克/立方公分。
42. 如請求項1之橡膠組合物，其中該奈米顆粒填料具有至少約 10^{-7} 莫耳/平方米OH表面官能基團。

43. 如請求項1之橡膠組合物，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括硫。
44. 如請求項43之橡膠組合物，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括多硫化物。
45. 如請求項44之橡膠組合物，其中該多硫化物係二硫化物。
46. 如請求項44之橡膠組合物，其中該多硫化物包括至少兩個硫原子。
47. 如請求項1之橡膠組合物，其中至少一個橡膠反應性官能基團係選自由以下組成之群：多硫化物、黃原酸鹽、二硫代碳酸酯、硫代碳酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代胺基甲酸酯、單硫代胺基甲酸酯、硫代醋酸酯、二硫代醋酸酯、縮硫醇與硫醇。
48. 如請求項1之橡膠組合物，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括具有不飽和碳/碳鍵結之官能基團。
49. 如請求項1之橡膠組合物，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括末端乙烯基。
50. 如請求項1之橡膠組合物，其中該至少一個填料反應性官能基團不含矽。
51. 如請求項1之橡膠組合物，其中該填料反應性官能基團包括鈦酸鹽、鋯酸鹽、矽酸鹽或鋁酸鹽之酸衍生物。
52. 如請求項51之橡膠組合物，其中該酸衍生物包括包括酯基團。
53. 如請求項52之橡膠組合物，其中該酯基團係甲基、乙

基、烷基、芳基、三烷基甲矽烷基或三烷基胺之酯。

54. 如請求項 51 之橡膠組合物，其中該酸衍生物包括選自由單價陽離子、甲基、乙基、烷基、芳基、三烷基甲矽烷基與三烷基胺組成之群之氫置換基團。
55. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該至少一個填料反應基團包括磺酸基團或其衍生物。
56. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該至少一個填料反應基團包括鈦酸根基團。
57. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該至少一個填料反應基團包括鋇酸根基團。
58. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該至少一個填料反應性基團包括鋁鋇酸根基團。
59. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該橡膠組合物包括量不大於約 2×10^{-6} 莫耳/平方米的偶合劑。
60. 如請求項 1 之橡膠組合物，其中該橡膠組合物係呈輪胎形式。
61. 一種橡膠組合物，其包括：

奈米顆粒填料，其包括排除任何雜質且符合式 $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ 之鋁氧化物-氫氧化物材料，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3-a)/2$ ，其中該奈米顆粒填料具有不小於 2:1 之縱橫比；及

偶合劑，其包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團，其中該至少一個填料反應性官能基團包括一或多個選自由硫、鈦、鋇與鋁組成之群

之原子，該橡膠組合物包括以奈米顆粒填料之表面積計約 10^{-7} 至約 10^{-5} 莫耳/平方米之偶合劑。

62. 一種包括複合材料之輪胎，其包括：

可交聯彈性材料；

奈米顆粒填料，其包括排除任何雜質且符合式 $Al(OH)_aO_b$ 之鋁氧化物-氫氧化物材料，其中 $0 \leq a \leq 3$ 且 $b = (3-a)/2$ ，其中該奈米顆粒填料具至少約25平方米/克的BET比表面積及不小於2:1之初縱橫比；及

偶合劑，其包括至少一個橡膠反應性官能基團與至少一個填料反應性官能基團，其中該至少一個填料反應性官能基團包括磷，該輪胎包括以奈米顆粒填料之表面積計約 10^{-7} 至約 10^{-5} 莫耳/平方米的偶合劑。

63. 一種製造橡膠組合物之方法，該方法包括：

將奈米顆粒填料與以奈米顆粒填料之表面積計約 10^{-7} 至約 10^{-5} 莫耳/平方米之偶合劑混合，該偶合劑具有填料反應性官能基團，該填料反應性官能基團包括一或多個選自由硫、鈦、鋯與鋁組成之群之原子；及

乾燥該混合物以形成橡膠反應性填料。

64. 如請求項63之方法，其進一步包括

將該橡膠反應性填料與橡膠前驅體混合；及

固化該等橡膠前驅體。

65. 如請求項64之方法，其中固化包括硫化。

66. 如請求項65之方法，其中硫化包括於硫存在下硫化。

67. 如請求項65之方法，其中硫化包括於過氧化物存在下硫

化。

68. 如請求項63之方法，其中乾燥該混合物包括噴霧乾燥。

69. 如請求項63之方法，其中乾燥該混合物包括冷凍乾燥。

70. 一種形成橡膠組合物之方法，該方法包括：

將二烯前驅體、奈米顆粒填料及以奈米顆粒填料之表面積計約 10^{-7} 至約 10^{-5} 莫耳/平方米之偶合劑混合以形成混合物，該偶合劑包括至少一個橡膠反應性官能基團及至少一個填料反應性官能基團，其中該填料反應性官能基團包括一或多個選自由硫、鈦、鋇及鋁組成之群之原子；及

固化該混合物。

71. 如請求項70之方法，其中固化包括硫化。

72. 如請求項71之方法，其中硫化包括於硫存在下硫化。

73. 如請求項71之方法，其中硫化包括於過氧化物存在下硫化。

74. 如請求項62之輪胎，其中該初縱橫比至少約3：1。

75. 如請求項74之輪胎，其中該初縱橫比至少約4：1。

76. 如請求項75之輪胎，其中該初縱橫比至少約8：1。

77. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料的第二縱橫比至少約3：1。

78. 如請求項77之輪胎，其中該第二縱橫比至少約6：1。

79. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料的第二縱橫比不大於約3：1。

80. 如請求項79之輪胎，其中該第二縱橫比不大於約2：1。

81. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料具有不小於5奈米之平均粒徑。
82. 如請求項81之輪胎，其中該平均粒徑不小於10奈米。
83. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料具有不大於1000奈米之平均粒徑。
84. 如請求項83之輪胎，其中該平均粒徑不大於400奈米。
85. 如請求項84之輪胎，其中該平均粒徑不大於200奈米。
86. 如請求項85之輪胎，其中該平均粒徑不大於100奈米。
87. 如請求項62之輪胎，其中BET比面積不小於約30平方米/克。
88. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料具有至少約0.35克/立方公分之密度。
89. 如請求項88之輪胎，其中該密度係至少約0.4克/立方公分。
90. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料具有至少約 10^{-7} 莫耳/平方米OH表面官能基團。
91. 如請求項62之輪胎，其中該可交聯彈性材料可與硫反應而可固化。
92. 如請求項62之輪胎，其中該可交聯彈性材料可與過氧化物反應而可固化。
93. 如請求項62之輪胎，該奈米顆粒填料包括符合式 $\text{Al}(\text{OH})_a\text{O}_b$ 的鋁氧化物-氫氧化物材料，其排除水合水及任何雜質，其中 $0 \leq a \leq 1$ 且 $b = (3-a)/2$ 。
94. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料包括過渡型氧

化鋁。

95. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料包括氧化鋁水合物。

96. 如請求項95之輪胎，其中該氧化鋁水合物包括勃姆石。

97. 如請求項62之輪胎，其中該奈米顆粒填料包括加晶種含鋁顆粒材料。

98. 如請求項62之輪胎，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括硫。

99. 如請求項98之輪胎，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括多硫化物。

100. 如請求項99之輪胎，其中該多硫化物係二硫化物。

101. 如請求項99之輪胎，其中該多硫化物包括至少兩個硫原子。

102. 如請求項62之輪胎，其中至少一個橡膠反應性官能基團係選自由以下組成之群：多硫化物、黃原酸鹽、二硫代碳酸酯、硫代碳酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代胺基甲酸酯、單硫代胺基甲酸酯、硫代醋酸酯、二硫代醋酸酯、縮硫醇與硫醇。

103. 如請求項62之輪胎，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括具有不飽和碳/碳鍵結之官能基團。

104. 如請求項62之輪胎，其中該至少一個橡膠反應性官能基團包括末端乙烯基。

105. 如請求項62之輪胎，其中該至少一個填料反應性官能基團包括至少一個選自膦酸、次膦酸、磷酸單酯、磷酸二

酯、其衍生物或其任何組合之官能基。

106. 如請求項 105 之輪胎，其中該衍生物包括酯基團。

107. 如請求項 106 之輪胎，其中該酯基團係甲基、乙基、烷基、芳基、三烷基甲矽烷基或三烷基胺之酯。

108. 如請求項 105 之輪胎，其中該衍生物包括選自由單價陽離子、甲基、乙基、烷基、芳基、三烷基甲矽烷基與三烷基胺組成之群之氫置換基團。