

申請日期	87.8.28
案號	87114236
類別	

公告本
C4

426711

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	含二氧化矽之橡膠組成物
	英文	Silica-containing rubber composition
二、發明 人	姓名	海卡爾 Carl Walter von Hellens
	國籍	美國
	住、居所	加拿大昂特羅市郵政信箱第484號 1953 Winslow Crescent, P.O. Box 484, Bright's Grove, Ontario, Canada NON 1C0
三、申請人	姓名 (名稱)	加拿大商拜耳公司 Bayer Inc.
	國籍	加拿大
	住、居所 (事務所)	加拿大南珊尼市維達街1265號 1265 Vidal Street South Sarnia, ON N7T 7M2, Canada
	代表人 姓名	席甘特 (Günter Hilken)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

426711

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

加拿大 西元1997年 2,216,062
國(地區) 申請專利，申請日期：9月19日 案號： 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於包含疏水性二氧化矽之彈性體組成物。本發明之彈性體組成物適合例如輪胎、胎面、水管、工業用驅動帶、輸送帶及鞋底。

背景技術

近幾年來，此方面技藝對於二氧化矽強化之輪胎發展出相當的興趣，特別是自從 *Groupe Michelin(G-M)* 之專利(EP-05 01 227 A1; AU-A-111 77 192)於 1992 年出現之後；該專利揭示以混合有二氧化矽之胎面配方所製造之輪胎具有一些重要的性能優點，超越了傳統以碳黑填料為基質的輪胎。此種“生膠輪胎”，當與傳統之以碳黑充填的輪胎比較，其所聲稱的改良領域在於(a)較低的滾動阻力，(b)於雪地上之較佳牽引性，及(c)較低的噪音產生。

用於輪胎之橡膠通常係由橡膠製造者以包含彈性體（其基本上為煙橡膠）、油補充劑和填料之母料的形式被供應給輪胎製造者。傳統之填料為細微顆粒形式之碳黑。此等顆粒具有疏水性的表面特性，因此相當容易分散於疏水性彈性體中。相較之下，二氧化矽具有相當親水性的表面，且在將二氧化矽分散於疏水性橡膠彈性體中方面遭遇到相當的困難。

過去，已有嚐試由彈性體分散液和二氧化矽顏料之水性分散液來製造母料，諸如為 Burke 於美國專利案 3,700,690 中所提及與嚐試者。Burke 嚐試克服先前已知將二氧化矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

之微細顆粒均勻混合於母料中的困難點。在 Burke 發明之時，於商場上並無已知的彈性體-二氧化矽母料被供應；同樣地，在今日，就申請人所知，即使有 Burke 的努力（即製造傳統的彈性體-二氧化矽母料且可以乾燥態被取得者），於市場上並沒有原地製造之彈性體-二氧化矽母料商品。

發明概述

本發明之一目的在於排除或減少至少一種先前技藝之上述缺點。

本發明之另一目的在於提供一種新穎之母料組成物。

因此，本發明之一方面在於提供一種包含溶液 SBR（苯乙烯-丁二烯橡膠）及二氧化矽顆粒之橡膠母料組成物。

於一具體例中，溶液 SBR 可為低乙烯、低苯乙烯溶液 SBR。於另一具體例中，溶液 SBR 可包含由溶液 SBR（即主要為任意之溶液 SBR）與溶液 BR（丁二烯橡膠）所成之混合物。

本發明之另一方面乃提供一種彈性體組成物，其包含：

- (i) 一種含溶液 SBR/二氧化矽之母料，其每 100 重量份之聚合物較佳含有約 40 至約 120 重量份之二氧化矽，及
- (ii) 一種含溶液 BR/二氧化矽之母料，其每 100 重量份之聚合物較佳含有約 40 至約 120 重量份之二氧化矽；其中二氧化矽為經疏水化的。

五、發明說明(3)

本發明組成物之特徵尤其在於藉由硫化物之製造而具有一或多種下列特性之改良：牽引性、磨蝕性及滾動阻力。

較佳具體例之說明

於整個說明書中所用之術語“溶液 SBR”意表一種苯乙烯-丁二烯橡膠，其製法為由苯乙烯和丁二烯單體，在一種溶劑(典型為煙溶劑)之存在下所催化之聚合反應而得者。溶液 SBR，根據示差掃描卡計測量，典型地具有介於 0°C 和 -80°C 之間的玻璃態轉移溫度。

如上文所述，於本發明之具體例中，溶液 SBR 可為一種低乙烯、低苯乙烯溶液 SBR 形式之單一彈性體。於本說明書中所使用之術語“低乙烯、低苯乙烯溶液 SBR”意謂包含一種具有低於約 40% (較佳為由約 5 至約 40% 之範圍，更佳為由約 5 至約 30% 之範圍，最佳為由約 5 至約 25% 之範圍) 乙烯含量，及由約 5 至約 25% 範圍 (較佳為由約 10 至約 25% 之範圍，最佳為由約 15 至約 25% 之範圍) 之苯乙烯含量之溶液 SBR。於此具體例中，組成物包含一種含低乙烯、低苯乙烯溶液 SBR 及二氧化矽顆粒之母料。

另如上文所述，於本發明之另一具體例中，溶液 SBR 可包含一種溶液 SBR 和溶液 BR 之混合物。於此具體例之第一態樣中，該組成物包含一種由含有溶液 SBR / 二氧化矽顆粒之第一母料及含有溶液 BR / 二氧化矽顆粒之第二母料所成之混合物。於此具體例之第二態樣中，該組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

物包含一種衍生自聚合物膠合劑之單一母料，亦即，先製得一種溶液 SBR 及溶液 BR 膠合劑之混合物，然後與二氧化矽顆粒接觸以製造母料。

溶液 SBR 可適宜地於溶液中製備，可具有由約 15 至約 25 重量%之苯乙烯含量，且根據示差掃描卡計測量，具有介於 0°C 和 -80°C 之間的玻璃態轉移溫度(Tg)。於所組合之丁二烯部分中的乙烯鍵含量可為由約 30 至約 75%之範圍，較佳由約 50 至約 75%之範圍。反式-1,4-鍵的含量可介於 15 和 60%之間，順式 1,4 鍵的含量互補於乙烯鍵加上反式-1,4-鍵的含量。共聚物之乙烯鍵含量較佳大於 50%。特佳者為 Buna VSL 5025-1 (先前為 Buna VSL 1950S25, 商業上可購自拜耳股份有限公司)，其為一種苯乙烯和丁二烯之共聚物，苯乙烯含量為約 25%，於丁二烯部分中之乙烯含量為 67%。

於整個說明書中所用之術語“溶液 BR”意表一種丁二烯橡膠，其製法為由丁二烯單體在一種溶劑(典型為烴溶劑)之存在下所催化之聚合反應而得。較佳地，溶液 BR 為高順式聚丁二烯，尤佳者為一種具有高於 90%順式-1,4-鍵之溶液 BR。此種溶液 BR 之製造可藉習知催化方法，利用如法國專利案第 143 6607 號所述之過渡金屬來達成。一種特佳之溶液 BR 為 Taktene 1203 (可得自拜耳)，其具有約 96%之順式含量。

此組成物較佳每 100 份總聚合物(phr)含有約 30 至約 100 份之二氧化矽。較佳其每 100 份總聚合物(phr)亦含有約 25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

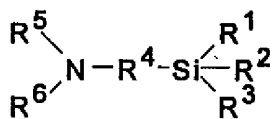
線

五、發明說明(5)

至約 50 份之選自橡膠加工中所習知的芳香族油。

如上所述，二氧化矽顆粒被疏水化。使二氧化矽顆粒疏水化之較佳方法被描述於未審決之國際專利申請案 PCT/CA98/00499 中，其內容併入本文作為參考。此較佳方法包含下列步驟：

(a)使粒子接觸式 I 之化合物：



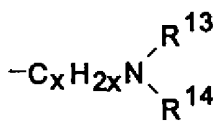
(I) 專利代理人 蔡中曾律師

或彼之一種酸加成鹽或季銨鹽，其中：

R^1, R^2 及 R^3 之至少一個，較佳為 R^1, R^2 及 R^3 之兩個，最佳為 R^1, R^2 及 R^3 為羥基或可水解的基團；

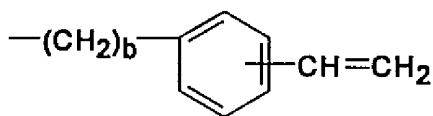
R^4 為二價基團，其在 $Si-R^4$ 鍵上為可抗水解的；

R^5 為選自下列基團，包括：氫、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 單-、二-或三-不飽和烯基、 C_{6-40} 芳基；一下式之基：



專利代理人 蔡中曾律師

其中 x 為一由 2 至 10 的整數， R^{13} 及 R^{14} (可相同或不同) 各自為氫、 C_{1-18} 烷基、 C_{2-18} 單-、二-或三-不飽和烯基、苯基；一下式之基：



專利代理人 蔡中曾律師

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

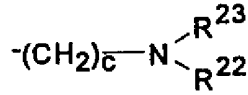
訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

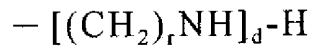
五、發明說明(6)

其中 b 為一由 1 至 10 的整數；一下式之基：



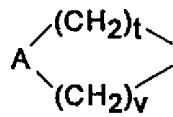
蔡中曾律師
專利代理人

其中 c 為一由 1 至 10 的整數且 R²² 及 R²³ (其可相同或不同) 各自為氫、C₁₋₁₀ 烷基或 C₂₋₁₀ 烯基，前提是在對氮原子之 α 位置上無雙鍵；一下式之基：



其中 r 為一由 1 至 6 的整數，且 d 為一由 1 至 4 的整數；

R⁶ 可為任一個如 R⁵ 所定義的基團，或 R⁵ 及 R⁶ 可一起形成下式之二價基團：

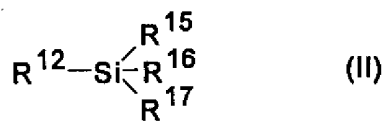


蔡中曾律師
專利代理人

其中 A 為選自包括 -CHR 或 -NR 基之一基團，其中 R 為氫或 C₁₋₄₀ 烷基或 C₂₋₄₀ 烯基、C₆-C₄₀ 芳基、氧原子及硫原子，且 t 和 v 各自獨立地為 1, 2, 3 或 4；前提是 t 和 v 之總數不超過 6，且較好是 4；

及

(b) 使粒子接觸式 II 之化合物：



蔡中曾律師
專利代理人

其中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

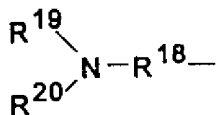
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(7)

R^{15} , R^{16} 及 R^{17} 具有相同於 R^1 , R^2 及 R^3 之定義；且

R^{12} 為選自下列基團，包括 C_{8-40} 烷基或 C_{8-40} 單-、二-或三-不飽和烯基；其中任一個可被一或多個芳基，較佳為苯基所插入；一下式之基：



蔡
利
丁
曾
律師

或彼之一種酸加成鹽或季銨鹽，其中 R^{18} 為在 $Si-R^{18}$ 鍵上可抗水解的二價基團， R^{19} 為選自下列基團，包括氫、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 單-、二-或三-不飽和烯基、經取代的芳香族基，例如伸苯基 $-(C_6H_4)-$ 、聯伸苯基 $-(C_6H_4)-(C_6H_4)-$ 、 $-(C_6H_4)-O-(C_6H_4)-$ 基團或伸萘基 $-(C_{10}H_6)-$ ，芳香族基可為未取代或經 C_{1-20} 烷基或 C_{2-20} 單-、二-或三-不飽和烯基所取代；及 R^{20} 可為任一個如 R^{19} 所定義的基團，先決條件是 R^{19} 及 R^{20} 不帶有鄰接於氮原子之第三碳原子且至少一個 R^{19} 及 R^{20} 具有未被任何雜原子插入之至少 8 個碳原子長度的碳鏈。

較佳地， R^{18} 為 C_1-C_{40} 飽和或不飽和基團（如烯基、芳基、環烷基等）。

於本方法中，步驟(a)和(b)可同時或依序進行。若步驟(a)和(b)為依序進行，較佳為先進行步驟(a)，接著為步驟(b)。

熟悉此項技藝者可明顯看出，有一些式 I 與式 II 為相同化合物的情況，如當 $R^5=R^{19}=C_{8-40}$ 烷基或 $R^5=R^{19}=C_{8-40}$ 單-、二-或三-不飽和烯基時。因此，在此種式 I 與式 II 為相同化合物的情況中，應清楚地瞭解到本方法企圖表現單一步驟方法（即式 I 與式 II 於單一步驟中被添加的情況）和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

一多重步驟方法(即式 I 與式 II 於二或更多步驟中成比例地被添加的情況)。

較佳地,此方法係在水溶液、分散液或料漿中實施,使本方法之產物為疏水化無機顆粒之水分散液或料漿者。

於一較佳之具體例中,由本方法獲得且包含經處理顆粒(較佳為如二氧化矽之無機顆粒)之水分散液或料漿隨後與一種彈性體之煙溶液混合,然後將其乾燥以形成二氧化矽充填之橡膠母料。由於二氧化矽填料之疏水化性質,其將容易地被分散於彈性體中。此較佳之具體例導致包含彈性體及經處理顆粒之母料組成物之原位製造。所謂“原位製造”意指將經處理顆粒混合於母料組成物中而無須分離(亦即由分散液或料漿中分離,接著乾燥)。咸信此較佳具體例為包含溶液 SBR 及諸如二氧化矽之經處理顆粒材料之母料組成物之第一個原位製造法。

於一較佳具體例中,處理係在水分散液或料漿中實施,且二氧化矽顆粒之水分散液或料漿的濃度可為水中含介於 1 和 30 重量%之間的二氧化矽,較佳為水中含介於 5 和 25 重量%之間的二氧化矽,且最佳為水中含介於 8 和 22 重量%之間的二氧化矽。適用於根據本發明之乾燥無定形二氧化矽可具有一平均凝聚粒子大小介於 1 和 100 微米之間,較佳介於 10 和 50 微米之間,最佳介於 10 和 25 微米之間。較佳地,低於 10 體積%之凝聚粒子為大小低於 5 微米或超過 50 微米者。然而,適宜之無定形乾燥二氧化矽具有介於 50 和 450 米²/克之間的 BET 表面積(根據

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

DIN(德國工業標準)66131所測定),和每100克二氧化矽有介於150和400克之間的DBP吸收度(根據DIN 53601測定),及由0至10重量%之乾燥損失(根據DIN ISO 787/II測定)。若使用濾餅,其可藉任何習知方法,如伍曼之工業化學百科全書,第A23卷,第642-643頁(VCH出版社,©1993)所述者,予以製備。濾餅具有較佳介於5和30重量%之間,最佳介於15和25重量%之間的固體含量,且它們根據本方法可再被分散於水中,以獲得介於5和20重量%之間,最佳介於8和12重量%之間的二氧化矽濃度。較好是使用濾餅。

若使用一種由鹼金屬矽酸鹽溶液與無機酸或二氧化碳之習知反應所製得之從未充填的料漿,則從未充填的料漿之固體含量較好是介於1和30,較佳介於5和10重量%之間的二氧化矽。若方法係在大氣壓力進行,料漿溫度可在攝氏0和100度之間,或者若操作係在加壓容器中進行,料漿溫度可在攝氏0和135度之間。最佳地,此方法係在大氣壓力下進行,於此情況下,較佳之溫度為在攝氏30和95度之間,且最佳為在攝氏45和90度之間。

理想中,在添加至式I化合物之二氧化矽顆粒之前,分散液或料漿應具有pH由6至約8的範圍,尤佳由約6.8至約7.2的範圍。若需要,pH可藉添加酸或鹼,例如無機酸、鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、氫氧化銨等,予以調整。彼等可就這樣添加或以水溶液形式添加。

於式I化合物中,較佳為所有三個基團 R^1 , R^2 及 R^3 均為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

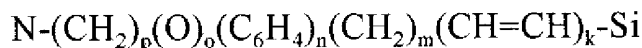
五、發明說明(10)

易水解的。適宜之基團 R^1 包括羥基及式 OC_pH_{2p+1} 之可水解的基團，其中 p 為由 1 至 10 的值。烷鏈可被插入氧原子，提供如下式之基團： CH_3OCH_2O- 、 $CH_3OCH_2OCH_2O-$ 、 $CH_3(OCH_2)_4O-$ 、 $CH_3OCH_2CH_2O-$ 、 $C_2H_5OCH_2O-$ 、 $C_2H_5OCH_2OCH_2O-$ 或 $C_2H_5OCH_2CH_2O-$ 。其他適宜之可水解基團包括苯氧基、乙醯氧基、氯、溴、碘、ONa、OLi、OK 或胺基或單-或二烷胺基，其中烷基具有 1 至 30 個碳原子。

R^2 及 R^3 可取與 R^1 相同的數值，前提是 R^1 、 R^2 及 R^3 中僅有一個為氯、溴或碘。較佳地， R^1 、 R^2 及 R^3 中僅有一或兩個為羥基或 ONa、OLi 或 OK。

非為可水解之 R^2 及 R^3 基團之非限制實例包括 C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 單-或二不飽和烯基及苯基。 R^2 及 R^3 亦分別為 $-R^4-NR^5R^6$ 基團，其將於下文中進一步敘述。較佳地， R^1 、 R^2 及 R^3 全為相同且為 CH_3O- 、 C_2H_5O- 或 C_3H_8O- 。最佳的是他們全為 CH_3O- 。

二價基團 R^4 較佳為使 $N-R^4-Si$ 為下式：



其中 k, m, n, o 及 p 全為整數。在 N 和 Si 之間的部分的順序並未特別限制，只要 N 或 O 不直接鍵結至 Si 即可。 k 為 0 或 1 之值， m 之值為由 0 至 2 (含 20)， n 之值為 0, 1 或 2， o 之值為 0 或 1 且 p 之值為由 0 至 20 (含 20)，先決條件是 k, m, n, o 及 p 之總合至少為 1 且不大於 20，以及若 o 為 1，則 p 為 1 或更大，且 k, m 及 n 之總合為 1 或更大，也就是說， Si 原子係直接鍵結至一碳原子上。介於矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

和氮原子之間應無可水解的鍵。較佳地， m 為 3 且 l, n, o 及 p 全為 0，也就是說， R^4 為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

基團 R^5 較佳為 C_{8-20} 單不飽和烯基，最佳為 C_{16-18} 單不飽和烯基。 R^6 較佳為氫。

適宜之式 I 化合物包括（但非限制於）3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-2-(乙烯苄基胺基)-乙基-3-胺基丙基-三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基甲矽基丙基二伸乙基三胺、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三(2-乙基己氧基)矽烷、3-胺基丙基二異丙基乙氧基矽烷、N-(6-胺基己基)胺基丙基三甲氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基二甲基甲氧基矽烷、三乙氧基甲矽基丙基-二伸乙基三胺、3-胺基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三(2-乙基己氧基)矽烷、3-胺基丙基二異丙基乙氧基矽烷、N-(6-胺基己基)胺基丙基三甲氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷及(環己胺基甲基)-甲基二乙氧基矽烷。

較佳之式 I 化合物包括其中 R^5 為氫且 R^6 為由下列而來之烯基：大豆烷基、松油烷基、硬脂基、牛脂烷基、二氫牛脂烷基、椰子烷基、松香烷基及棕櫚基，應了解於此例中，烷基可包括不飽和者。

較佳至少一個 R^4, R^{13} 及 R^{14} 為具有至少 8 個碳原子，尤佳為至少 10 個碳原子，且未被任何雜原子插入之鏈。

式 I 之化合物可被用作游離鹼，或為其酸加成鹽或季銨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

量可隨無機顆粒尺寸反向地變動。化合物可以其天然狀態，或以液體或固體被添加至料漿。然而，為促進分散，較好是儘可能以液體形式來添加化合物。若化合物之熔點低於攝氏 95 度，較好是在高於熔點至少 5 度的溫度下，將其以熔化狀態添加至料漿中，前提是化合物在液化狀態之溫度不超過攝氏 100 度，以及化合物在此等情況下不會分解。若熔點超過攝氏 95 度，最好使用溶劑。較佳之溶劑為水及含有 1 至 5 個碳原子，最佳為含有 1 至 3 個碳原子之醇類，亦即甲醇、乙醇、正丙醇或異丙醇。若式 I 化合物為烷氧矽烷，那麼最佳溶劑醇之烷氧基應與烷氧矽烷之烷氧基相同。例如，若式 I 化合物為甲氧矽烷，則較佳之溶劑為甲醇。溶劑中化合物之濃度可為 10 至 90 重量%，較佳為 25 和 75 重量%之間，最佳為 50 重量%。理想中，可在攝氏 0 度之低限和低於溶劑沸點至少 10 度和攝氏 95 度中之較低者之高限之間的溫度下製備溶液及將其添加至料漿中。化合物之分散性係受到混合的影響。

較佳地，就所添加之特殊式 I 化合物，應計算當量平衡 (equivalent balance, EB)。EB 係被用來決定是否應添加無機酸或鹼金屬氫氧化物或其溶液者。當量平衡 (EB) 可由 X (若存在)、 R^1 、 R^2 及 R^3 之基值 (group value) 總合的絕對值和 X (若存在)、 R^1 、 R^2 及 R^3 之基團貢獻度 (group contribution) 總合的值，與所添加的重量及式 I 化合物之分子量，根據下述方式來決定：就 $X=Cl$ 或 $X=Br$ 而言，X 之基團貢獻度為 -1，因此，若 X 存在，其給予 -1 之值。各 R^1 、 R^2 及 R^3 之基團

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

貢獻度就所有基團而言一般為 0，以下為例外情形：若基團為 CH_3COO 、 Cl 或 Br 時，其值分別為 -1，若基團為胺(包括亞胺)、 ONa 、 OK 或 OLi 時，其值為 +1。若 X 、 R^1 、 R^2 及 R^3 之基團貢獻度總合為 0，則無須用無機酸或鹼金屬氫氧化物(或其溶液)來作調整。若基值總合為正整數，則以無機酸調整較好；若為負整數，則以鹼金屬氫氧化物作調整較好。

例如，當 $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ ， $\text{R}^2=\text{CH}_3$ ， $\text{R}^3=\text{Cl}$ 及 $\text{X}=\text{Br}$ 時，基值(g.v.)之總合為：

$$\Sigma = (\text{g.v.OCH}_3) + (\text{g.v.CH}_3) + (\text{g.v.Cl}) + (\text{g.v.Br}) = (0) + (0) + (-1) + (-1) = -2$$
 總合之前的負號，表示需要以鹼金屬氫氧化物作調整。所需鹼之當量數由當量平衡(EB)提供，其包括基團貢獻度總合之絕對值(| Σ |)作為一比例因數。

$$\text{EB} = \frac{|\Sigma| \times \text{所添加化合物的重量(克)}}{\text{所添加化合物的分子量}}$$

繼續此實例，若根據本發明之方法經此計算需要 6,000 克具 350 克分子量之式 I 化合物且基值總合為 -2，則 EB 應被計算如下：

$$\text{EB} = -2 \times 6000 / 350 = -34.28 \text{ 克-當量}$$

因此，在此實施例中，應添加 34.28 克-當量之鹼金屬氫氧化物。氫氧化鈉為較佳之鹼金屬氫氧化物。氫氧化鈉之重量應為：

$$\text{重量} = (\text{EB}) \times (\text{NaOH 之當量重量}) = 34.28 \times 40.0 = 1371.2 \text{ 克}$$

五、發明說明 (15)

根據本發明之較佳技術為將鹼金屬氫氧化物或無機酸溶於水中，使得在將此溶液添加至料漿之前，可獲得介於 5 和 25 重量%之間，最佳為介於 5 和 10 重量%之間的濃度。

已知將偶合劑混合於將被硫化及使用於例如輪胎之橡膠中，適宜之偶合劑包括描述於美國專利案 4,704,414；公開之歐洲專利申請案 0,670,347A1 及公開之德國專利申請案 4435311A1 中者，各揭示內容併於本案中作為參考。

一適宜之偶合劑為一種由雙[3-(三乙氧基-甲矽基)丙基]單硫烷、雙[3-(三乙氧基甲矽基)丙基]二硫烷、雙[3-(三乙氧基-甲矽基)丙基]三硫烷及雙[3-(三乙氧基甲矽基)丙基]四硫烷與高級硫烷同似物所成之混合物，例如，可得自商標名 Si-69 (平均硫烷 3.5) 及 Siquest™ A-1589 或 Si-75 (平均硫烷 2.0) 之偶合劑。另一種適宜偶合劑之非限制性實例為雙[2-(三乙氧基甲矽基)乙基]四硫烷，可得自商標名 Siquest RC-2。過去，欲達成偶合劑與顆粒 (如二氧化矽) 之間的平衡而無焦化過早硫化者，業經證明是困難的。根據本發明，若顆粒 (特別是二氧化矽顆粒) 被處理成為疏水性而用於接著將被硫化之橡膠中者，則在本發明之方法中包括添加偶合劑之步驟是可能的，為的是使偶合劑附著至疏水化無機顆粒之表面且與無機顆粒一起分散於橡膠中。

因此，於本發明之一些較佳具體例中，可將偶合劑添加至分散液中，較佳為在添加式 I 化合物之後但在添加式 II 化合物之前。如上所述，於某些情況中，式 I 與 II 可代表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

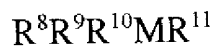
訂

線

五、發明說明 (16)

相同化合物。於某些情況中，較佳為在式 I 與 II 化合物之依序添加之間加入偶合劑。

偶合劑可在依 EB 之計算值所指示之任意無機酸或鹼金屬氫氧化物之添加之後加入。適宜偶合劑之非限制性實例包括下式化合物：



其中 R^8 、 R^9 及 R^{10} 之至少一個，較佳 R^8 、 R^9 及 R^{10} 之兩個且最佳為 R^8 、 R^9 及 R^{10} 為羥基或可水解基團。基團 R^8 、 R^9 及 R^{10} 係結合至 M 原子上，其為矽、鈦或鋅。基團 R^8 可為羥基或式 OC_pH_{2p+1} 基團，其中 p 為由 1 至 10 的值且碳鏈可被氧原子所插入，以提供如下式之基團： CH_3OCH_2O- 、 $CH_3OCH_2OCH_2O-$ 、 $CH_3(OCH_2)_4O-$ 、 $CH_3OCH_2CH_2O-$ 、 $C_2H_5OCH_2O-$ 、 $C_2H_5OCH_2OCH_2O-$ 或 $C_2H_5OCH_2CH_2O-$ 。另外， R^8 可為苯氧基。若 M 為鈦或鋅， R^8 可為新戊基(二烯丙基)氧基，但若 M 為矽則否。基團 R^9 可與 R^8 相同。若 M 為鈦或鋅， R^9 可為新戊基(二烯丙基)氧基，但若 M 為矽則否。再者， R^9 可與下述基團 R^{11} 相同。

R^{10} 可與 R^8 相同，但較佳為 R^8 、 R^9 及 R^{10} 非全為羥基。若 M 為矽， R^{10} 亦可為 C_{1-10} 烷基、苯基、 C_{2-10} 單-或二不飽和烯基。若 M 為鈦或鋅， R^{10} 可為新戊基(二烯丙基)氧基，但若 M 為矽則否。再者， R^{10} 可與下述基團 R^{11} 相同。

鍵結至 M 之基團 R^{11} 為可藉有助於形成交聯或藉其他參與交聯的方式參與不飽和聚合物之交聯反應者。於 M 為矽之情況中， R^{11} 可具有下列結構之一： R^{11} 可代表烯丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

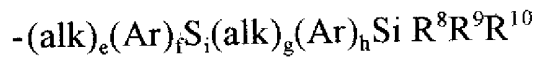
裝

訂

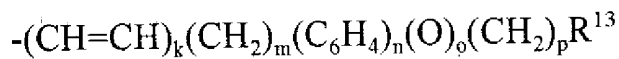
線

五、發明說明 (17)

$-H_2CCH=CH_2$ 、乙烯基 $-CH=CH_2$ 、5-雙環庚烯基或下述基團：



其中 R^8 、 R^9 及 R^{10} 為如先前所定義者，alk 為具有介於 1 和 6 之間碳原子之二價直鏈烴基或具有介於 2 和 6 之間碳原子之支鏈烴基；Ar 為伸苯基 $-C_6H_4-$ 、聯伸苯基 $-C_6H_4-C_6H_4-$ 或 $-C_6H_4-OC_6H_4-$ 基團，且 e, f, g 及 h 為 0, 1 或 2，i 為一由 2 至 8 (含 8) 之整數，前提是 e 和 f 的合總是為 1 或大於 1 且 g 和 h 的合亦總是為 1 或大於 1。另外， R^{11} 可代表結構 $(alk)_e(Ar)_fSH$ 或 $(alk)_e(Ar)_fSCN$ ，其中 e 和 f 為如先前所定義者。然而， R^{11} 可能具有下式結構：



其中 k, m, n 及 o 及 p 全為整數，且 R^{13} 代表丙烯醯基 $CH_2=CHCOO-$ 或甲基丙烯醯基 $CH_2=CCH_3COO-$ 基團。再者，k 之值可為 0 或 1，m 可為由 0 至 20 (含 20)，n 可為介於 0 和 2 之間，o 可為 0 或 1，及 p 可為由 0 至 20 (含 20)，前提是，k, m, n 及 o 之合至少為 1 且不大於 20，且若 n 為 1 或 2，或 o 為 1 者，p 為 1 或更大。最佳 $m=3$ 且 k, n, o 及 p 全為 0。

較佳地， R^8 、 R^9 及 R^{10} 全為 OCH_3 、 OC_2H_5 或 OCH_8 基團之一且最佳全為 OCH_3 基。偶合劑最佳為雙[3-(三甲氧基甲矽基)丙基]四硫烷 (Si-168)。所添加之偶合劑的量為視情況需要的；介於 2 及 10 重量 % 之二氧化矽於料漿 (乾基質) 中的程度為較佳的。化學品的分散性可受到混合的影響。

其他偶合劑之非限制性的示例包括下列：雙[(三甲氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

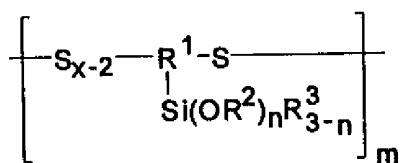
訂

線

五、發明說明(18)

甲矽基)丙基)]二硫烷(Si-166)、雙[(三乙氧基甲矽基)丙基]二硫烷(Si-266)、雙[2-(三甲氧基甲矽基)乙基]-四硫烷、雙[2-(三乙氧基甲矽基)乙基]三硫烷、雙[3-(三甲氧基甲矽基)丙基]二硫烷、3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷、3-硫醇基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-硫醇基乙基丙基乙氧基甲氧基矽烷、1,3-雙(3-丙烯醯基丙基)四甲氧基二矽氧烷、丙烯醯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯基丙基-三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、二烯丙基二乙氧基矽烷、5-(雙環庚烯基)三乙氧基矽烷、5-(雙環庚烯基)甲基甲氧基乙氧基矽烷、異丙氧基三丙烯酸鈦酸酯、二異丙基二甲基丙烯酸鈦酸酯、二乙氧基二(3-硫醇丙氧基)鋳酸酯、三異丙氧基-(2-硫醇乙氧基)鋳酸酯及二[新戊基(二烯丙基)氧]-二(3-硫醇丙氧基)鋳酸酯。

其他較佳偶合劑包括揭示於公開之德國專利申請案 44 35 311 A1 中者。於第 2 及 3 頁中，有揭示如下通式之含硫有機氧矽烷之低聚物及聚合物：



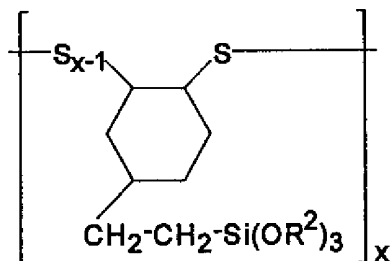
專
利
申
請
師

其中 R^1 為飽和或不飽和、分支或未分支、取代或未取代之烴基，其為至少三價且具有 2 至 20 個碳原子者，前提是至少兩個碳-硫鍵， R^2 及 R^3 ，分別互相獨立地為飽和或不飽和、分支或未分支、取代或未取代之具有 1 至 20 個碳原子的烴基、鹵素、羥基或氫， n 為 1 至 3， m 為 1 至

五、發明說明(19)

1000, p 為 1 至 5, q 為 1 至 3 且 x 為 1 至 8。

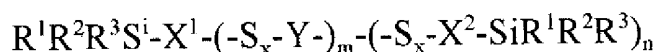
較佳之化合物為通式：



蔡中曾律師

其中 R^2 , m 及 x 具有上述之定義, 且 R^2 較佳為甲基或乙基。這些揭示於德國專利申請案 44 35 311 A1 中之化合物為用於本發明之較佳偶合劑。

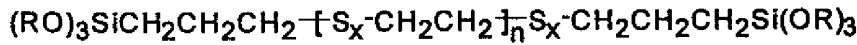
用於本發明中亦為較佳者為揭示於上述公開之歐洲專利申請案 0,670,347A1 中之偶合劑, 其揭示如下通式之偶合劑：



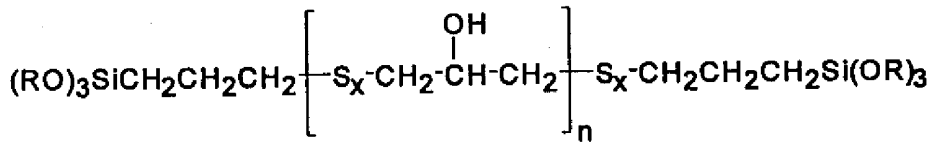
其中 R^1 , R^2 及 R^3 可相同或不同地為 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、苯基或苯氧基；前提是 R^1 , R^2 及 R^3 至少有一為烷氧基或苯氧基。 X^1 及 X^2 為相同或不同, 且為二價之直鏈或分支、選擇地為不飽和之 C_{1-12} 烷基, Y 為二、三或四價之直鏈、分支或環狀之 C_{1-18} 烷基, 其選擇地為不飽和且選擇地經 C_{6-12} 芳基、 C_{1-8} 烷氧基或羥基取代, 且可插入氧、硫或氮原子或芳香族 C_{6-12} 芳基, 或 Y 為 C_{6-12} 芳基或雜芳基, m 為一由 1 至 20 的整數, n 為一由 1 至 6 的整數且 x 為一由 1 至 6 的整數。

特佳的偶合劑為如下通式者：

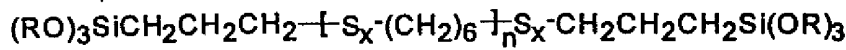
五、發明說明(20)



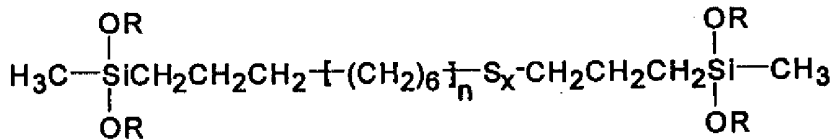
其中 R = -CH₃ 或 -C₂H₅, x = 1-6 且 n = 1-10;



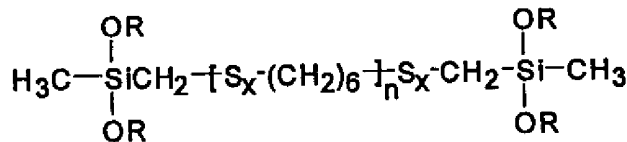
其中 R = -CH₃ 或 -C₂H₅, x = 1-6 且 n = 1-10;



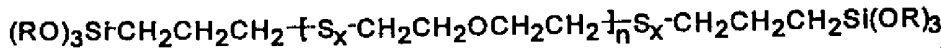
其中 R = -CH₃、-C₂H₅ 或 -C₃H₇, n = 1-10 且 x = 1-6;



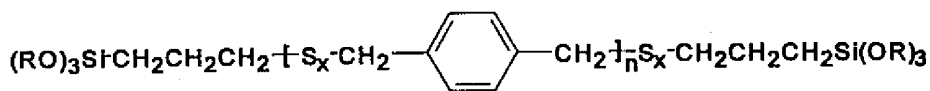
其中 R = -CH₃、-C₂H₅ 或 -C₃H₇, n = 1-10 且 x = 1-6;



其中 R = -CH₃、-C₂H₅ 或 -C₃H₇, n = 1-10 且 x = 1-6;



其中 R = -CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇, n = 1-10 且 x = 1-6;



其中 R = -CH₃、-C₂H₅ 或 -C₃H₇, n = 1-10 且 x = 1-6;

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

蔡
中
曾
律師
專
利
代
理
人

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

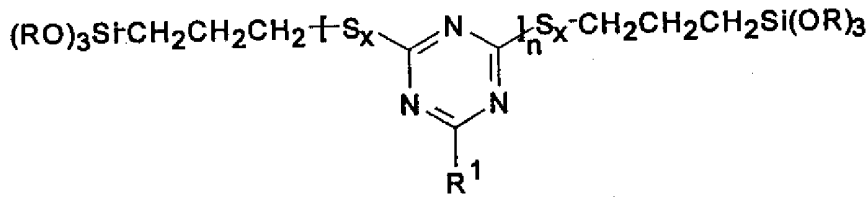
裝

訂

錄

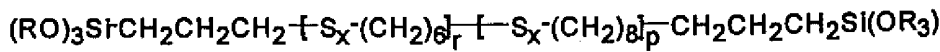
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(21)



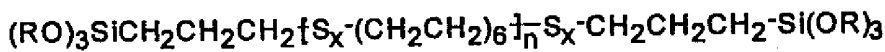
蔡中曾律師
專利代理人

其中 R = -CH₃、-C₂H₅ 或 -C₃H₇；R¹ = -CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₆H₅、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇ 或 -OC₆H₅，n = 1-10 且 x = 1-8；
及



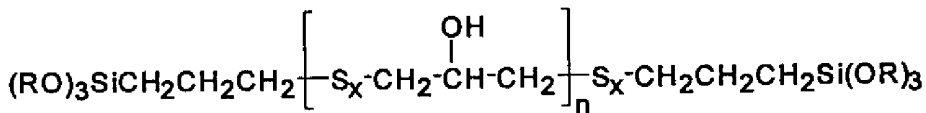
其中 R = -CH₃、-C₂H₅ 或 -C₃H₇，r + p = 2-10 且 x = 1-6；

尤佳為下式之偶合劑：



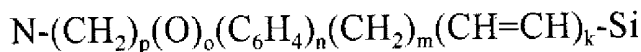
蔡中曾律師
專利代理人

蔡中曾律師
專利代理人



其中 x 為 1-6 且 n 為 1-4。

於本發明之步驟(b)中，係將式 II 化合物添加至顆粒填料中。又，顆粒填料（尤佳為無機填料）較好是水性料漿或分散液的形式，且式 II 化合物較好於密集混合下被添加至水性料漿或分散液中。於式 II 化合物中，R¹⁵、R¹⁶ 及 R¹⁷ 之可能及較佳值為與上述有關式 I 中之 R¹、R² 及 R³ 之可能及較佳值相同。若 R¹² 為式 -R¹⁸-NR¹⁹R²⁰ 之胺基，R¹⁸ 之較佳值為可使 N-R¹⁸-Si 包括下式之基團者：



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(22)

其中 k 為 0 或 1, m 為 0 至 20(含 20), n 為 0, 1 或 2, o 為 0 或 1, 及 p 為 0 至 20(含 20), 前提是 k, m, n, o 及 p 之合至少為 1 且不大於 20, 且進一步之前提是, 若 o 為 1, 則 p 亦為 1 或更大, 及 k, m 及 n 之合為 1 或更大。在 N 和 Si 之間部分的順序並未特別限制, 只要 N 或 O 均不直接鍵結至 Si 即可。在矽和氮原子之間應無可水解基團。較佳地, k, n, o 及 p 全為 0 且 m 為 3, 亦即 R^{18} 為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

R^{12} 可為含至少一個一級、二級或三級胺氮之部分。於此情況中, 鍵結至 R^{18} -的胺基為式 $-\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$ 。 R^{19} 可為 H 或 C_{1-40} 烷基或 C_{2-40} 單-、二-或三-不飽和烯基。 R^{19} 亦可為經 C_{1-20} 烷基-取代或經 C_{2-20} 烯基-取代之芳香族基。芳香族基可為, 例如, 伸苯基- $(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 、聯伸苯基- $(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 基團或伸萘基- $(\text{C}_{10}\text{H}_6)-$ 。 R^{20} 可為與 R^{19} 相同之基團之一, 進一步之前提是至少 R^{19} 及 R^{20} 之一必須包含長度至少 8 個碳且未被任何雜原子插入之連續碳鏈。

如上所述, 若 R^{19} 及 R^{20} 為氫以外之基, 則鍵結於氮原子之碳原子即非為三級的。較佳地, 鍵結於氮原子之碳原子為一級的, 即 $-\text{CH}_2-$ 。

R^{19} 較佳為長度 12-20 個碳之單-不飽和烯基, 最好 R^{19} 為長度 16 至 18 個碳之單不飽和烯基, 而且最佳 R^{20} 為 H。

另外, R^{12} 可為包含無機酸鹽或胺之季銨鹽的部分。因此, 式 R^{12} 可被描述為一延伸公式 $-\text{R}^{18}-\text{NR}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}\text{X}$, 其中 $-\text{R}^{18}-$, R^{19} 及 R^{20} 為如先前所定義, 且 R^{21} 可為 H 或 C_{1-40} 烷基或 C_{2-40} 單-、二-或三-不飽和烯基, 且 X 為一陰離子,

五、發明說明(23)

雖然可使用硫酸鹽，但較佳為 Cl 或 Br。

進一步之前提是至少 R^{19} 及 R^{20} 之一必須包含長度為 8 個碳且未被任何雜原子插入之連續碳鏈。較好是使用胺鹽，其中 R^{19} 為長度 12-20 個碳原子之單-或二-不飽和烯基，最佳 R^{19} 為長度 16 至 18 個碳原子之單-或二-不飽和烯基。最佳 R^{20} 為 H， R^{21} 為 H 且 X 為 Cl。式 II 之較佳疏水化劑為 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙基氯化銨。

較佳地，所添加之式 II 疏水性化合物之用量通常為在料漿(乾基質)中之顆粒(較佳為諸如二氧化矽之無機顆粒)之 0.5 至 20 重量%之間，且與二氧化矽顆粒之粒子大小成反比。化合物可以其天然狀態，或以液體或固體被添加至料漿中。然而，為促進分散，較好是儘可能以液體形式添加化合物。若化合物之熔點低於攝氏 95 度，較好是在高於熔點至少 5 度的溫度下，將其以熔化狀態加至料漿中，前提是化合物在液化狀態之溫度不超過攝氏 100 度，及化合物在此等情況下不會分解。若熔點超過攝氏 95 度，最好是使用溶劑。較佳之溶劑為含有 1 至 5 個碳原子，最佳為含有 1 至 3 個碳原子之醇類，亦即甲醇、乙醇、正丙醇或異丙醇。若式 II 化合物為烷氧矽烷，那麼溶劑醇之烷氧基最好與烷氧矽烷之烷氧基相同。例如，若式 II 化合物為甲氧矽烷，則較佳之溶劑為甲醇。溶劑中化合物之濃度可為 10 至 90 重量%，較佳為 25 至 75 重量%，最佳為 50 重量%。理想中，可在攝氏 0 度之低限和低於溶劑沸點至少 10 度和攝氏 95 度中之較低者之高限之間的溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

下製備溶液及將其添加至料漿。

於所添加之式 II 疏水性化合物被添加之後，應計算當量平衡(EB)以決定需添加(若有之)多少無機酸或鹼金屬氫氧化物(或其溶液)。當量平衡(EB)可由 X、R¹⁵、R¹⁶及 R¹⁷之基值總合的絕對值與所添加的重量，以及化合物之分子量，根據下述方式來決定：就 X=Cl 或 X=Br 而言，X 之基團貢獻度為 -1，因此，若 X 存在，其給以 -1 之值。各 R¹⁵、R¹⁶及 R¹⁷之基團貢獻度就所有基團而言一般為 0，以下為例外情形：若基團為 CH₃COO[⊖]、Cl[⊖]或 Br[⊖]時，其值為 -1；或若基團為胺基、ONa、OK 或 OLi 時，其值為 +1。若 X、R¹⁵、R¹⁶及 R¹⁷之基團貢獻度總合為 0，則無須用無機酸或鹼金屬氫氧化物(或其溶液)來作調整。若基值總合為正整數，則以無機酸調整較好；若為負整數，則以鹼性氫氧化物作調整較好。

例如，當 R¹⁵ = OC₂H₅，R¹⁶ = OCH₃，R¹⁷ = CH₃ 及 X = Cl 時，基值(g.v.)之總合 Σ 為：

$$\begin{aligned}\Sigma &= (\text{g.v. OC}_2\text{H}_5) + (\text{g.v. OCH}_3) + (\text{g.v. CH}_3) + (\text{g.v. Cl}) \\ &= (0) + (0) + (0) + (-1) = -1.\end{aligned}$$

總合之前的負號，表示需要以鹼金屬氫氧化物作調整。所需鹼之當量數由當量平衡(EB)提供，其包括基團貢獻度總合之絕對值(|Σ|)作為一比例因數。

$$EB = \frac{|\Sigma| \times \text{所添加化合物的重量(克)}}{\text{所添加化合物的分子量}}$$

五、發明說明(25)

繼續此實例，若根據本發明之方法經計算需要 3450 克具 466 克分子量之式 II 化合物且基值總合為 -1，則 EB 應被計算如下：

$$EB = |-1| \times 3450 / 466 = 7.4 \text{ 克-當量}$$

因此，在此實施例中，應添加 7.4 克-當量之鹼金屬氫氧化物。氫氧化鈉為較佳之鹼金屬氫氧化物。所添加氫氧化鈉之重量應為：

$$\text{重量} = (EB) \times (\text{NaOH 之當量重量}) = 7.4 \times 40.0 = 296 \text{ 克}$$

根據本發明之較佳技術為將鹼性氫氧化物或無機酸溶解於水中，以獲得在添加此溶液至料漿之前有介於 5 和 25 重量%之間，最佳為介於 5 和 10 重量%之間的濃度。溶液之溫度在大氣壓力下可為由攝氏 0 度至 100 度，或者若加壓容器被用於溶液之製備者，溫度可為由攝氏 0 度至 130 度。較佳溶液之溫度為料漿溶液之 10 度之內。溶液在料漿中之分散性係受到混合之影響。

至目前為止所述之方法提供一種疏水化二氧化矽之水性料漿或分散液（亦即它們尚未與彈性體或其他待填充之基質接觸），其可就這樣使用或可被過濾及乾燥。於一較佳具體例中，係將疏水化二氧化矽（於水分散液或料漿中）混合於煙或其他溶液 SBR（包括低乙烯、低苯乙烯溶液 SBR）、溶液 BR 或其混合物之溶液中，以形成橡膠母料。尤佳的是，疏水化二氧化矽業經一種如上述之偶合劑，例如 Si-69, Si-168 或 Siquest RC-2 處理。較佳地，溶有彈

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(26)

性體之溶劑與水不互溶或大部分不互溶，以形成一種預摻合物。彈性體溶液可藉由將固態彈性體溶解於溶劑中來製備；或者，其可為由溶劑中之單體的聚合反應所產生之溶液。彈性體可為煙橡膠、一種具有至少一個乙烯性不飽和鍵且經由此不飽和而為可聚合之單體的接枝聚合物或嵌段聚合物。視情況，處理油及抗氧化劑可在與料漿混合之前被添加至煙溶液中，或它們可在混合料漿及彈性體溶液之後被添加。

最終含有任意成分之彈性體溶液（有時亦指的是一種彈性體膠合劑）之黏度較佳為可緊密配合二氧化矽料漿之黏度者，且通常介於 1,000 及 50,000 厘泊 (centipose) 之間。彈性體溶液之溫度較佳與料漿相同且所添加膠合劑的量為可使最終母料中每 100 份彈性體包含 5 至 250 份二氧化矽，較佳每 100 份彈性體包含 35 至 100 份二氧化矽，最佳每 100 份彈性體包含 60 至 80 份二氧化矽。

將彈性體膠合劑及視需要之油和抗氧化劑與二氧化矽料漿混合，直到混合均勻且二氧化矽料漿之乳白色消失形成預摻合物為止。在此階段可分離小量的水。

若油和抗氧化劑先前未被添加，或需要額外的量者，則接下來可將它們加入且進一步持續混合直到油和抗氧化劑混合於連續相中。

任何由預摻合物中分離的水可被移除、棄置或藉停止攪動器一適當時間，讓水相聚積在混合槽的底部，使其在進行下一步驟之前可由底部流出而再循環於二氧化矽料漿組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(27)

成中。攪動較好是在移除水層之後重新起動。

若抗氧化劑和處理油先前未被添加，或需要額外的量者，則它們可在此階段加入且持續攪動直到預摻合物再度均勻為止。

然後將預摻合物添加到被加熱至相等於或較佳高於彈性體膠合物所用溶劑之沸點的溫度之水中，以去除溶劑和產生懸浮於水中為膠粒形式之母料凝結物。在預摻合物添加之前，較佳之水溫為介於攝氏 50 和 100 度之間，最佳為介於攝氏 90 和 95 度之間；預摻合物係以一速率添加，使能在整個凝結期間維持固定或相當固定的水溫。攪動被設定成充分高速，使能維持水中之膠粒在懸浮狀態，但不能高到引起膠粒細分成小於約 5 毫米之膠粒。

藉由再冷凝蒸氣可將溶劑由凝結器中回收。使包含懸浮膠粒的材料通過一有適當尺寸的濾網以回收濕母料。通過濾網的材料可選擇地被再循環供其它二氧化矽料漿組成物使用。

利用鼓風或流動床或微波乾燥技術，在介於約攝氏 75 度和約 135 度之間，較佳為介於約攝氏 85 度和約 120 度之間，最佳為介於約攝氏 85 度和約 105 度之間乾燥濕膠粒，直到獲得一適度乾燥之母料膠粒為止。

乾燥的膠粒可根據產業及消費者需要進行進一步的加工。

本發明之較佳具體例藉由下列實施例予以說明，惟其不應被用以限制本發明之範疇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

一般註釋

縮寫“phr”代表“份每 100 份橡膠”。“Parts”代表份每 100 份橡膠。名詞“橡膠”及“聚合物”可交互使用。

所使用之乙烯溶液苯乙烯丁二烯為以商品級 Buna VSL 5025-1(前名為 Buna VSL 1950S25, 可得自拜耳)為主, 此為一種苯乙烯和丁二烯之共-聚合物, 苯乙烯含量為約 25%, 丁二烯部分之乙烯含量為約 67%, 此等級於每 100 份總聚合物中另外含有約 37.5 份之高級芳香油。將 80 份(每 100 份總聚合物)之藉由加拿大申請案 2,205,789 所述方法利用 4.0 份(每 100 份總聚合物)之 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙胺和 6.4 份(每 100 份總聚合物)之矽烷偶合劑 Si69 予以疏水化之二氧化矽添加至上述聚合物中; 總共 228.0 份(每 100 份聚合物)。給與形成之二氧化矽母料產物一代號 XQ209。

所使用之高順式聚丁二烯橡膠為以商品級 Taktene 1203 (可得自拜耳)為主, 其具有約 96% 之順式含量。將 80 重量份(每 100 份總聚合物)之如上述利用 4.0 份(每 100 份聚合物)之 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙胺和 6.4 份(每 100 份聚合物)矽烷偶合劑 Si69 予以疏水化之二氧化矽添加至此聚合物中, 再與 30 重量份(每 100 份聚合物)之高級芳香油混合; 總共 220.4 份(每 100 份聚合物)。給與形成之二氧化矽母料產物一代號 XQ211。

將上述兩種二氧化矽母料聚合物置於一密閉混合機中研磨混合, 比例為 70 重量份(每 100 份聚合物)之 XQ209 對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(29)

30 重量份(每 100 份聚合物)之 XQ211；其他於產業上習用之混成成份，如氧化鋅、硬脂酸、抗分解劑、硫及催速劑(添加於橡膠磨機中)，亦可被包含於混合物中。然後可於約 166°C 下將形成之膠料加熱一段時間(視試驗樣品之構形而定可在 10 分至 15 分間變動)，予以固化成適當之試驗樣品形狀。

實施例 I

於下列實施例中，膠料“A”及“B”為比較實例，而膠料“C”，“D”，“E”及“F”為根據本發明藉由包含疏水化二氧化矽於聚合物母料形式中之膠料。於此實施例中，所有之膠料均經配製，使其包含 70 重量份(每 100 聚合物)之乙烯溶液 SBR(VSL5025-1)和 30 份(每 100 聚合物)之高順式聚丁二烯(Taktene 1203)，總填料含量 80 份及總油含量 35.3 份。包含碳黑之膠料“A”含有經常被使用之得自 Cabot Carbon 公司之碳黑 N234。注意，所有含二氧化矽之膠料(膠料“B”至“F”)都含有 6.4 份矽烷偶合劑 Si69(得自 Degussa)之當量；這些膠料另外包含催速劑 Vulkacit D/C(DPG)(得自拜耳)，其對乾混膠料“B”是必需的，以適度加速乾混之二氧化矽膠料之硫化，其被包含於膠料“C”至“F”中供比較之用。

於表 1 中之 XQ209 SSBR 為一種如先前所述之溶液 SBR 二氧化矽母料：

137.5 Buna VSL 5025-1 (100 聚合物，37.7 芳香油)

五、發明說明(30)

80 二氧化矽

6.4 Si69

4.0 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙基胺。

於表 1 中之 XQ209B SSBR 為相同於 XQ209 SSBR 之組成物，惟係經過一乾燥擠壓機擠壓，作為乾燥程序之一部分。

於表 1 中之 XQ211 BR 為一種如先前所述之高順式聚丁二烯二氧化矽母料：

100 Taktene 1203

80 二氧化矽

30 芳香族處理油

4.0 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙基胺。

於表 1 中之 XQ211B BR 為相同於 XQ211 之組成物，惟係經過一乾燥擠壓機擠壓，作為乾燥程序之一部分。

其他成份對各膠料配方而言均為共通的，且容易自產業中取得。膠料配方示於下表 1 中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(31)

表 1

膠料		A	B	C	D	E	F
Buna VSL 5025-1	1A	96.3	96.3				
TAKTENE 1203	1A	30	30				
XQ209 SSBR (J-09093)	1A			159.6	159.6		
XQ209B SSBR (J-09092)	1A					159.6	159.6
XQ211 BR (J-09094)	1A			66.1		66.1	
XQ211B BR (J-09095)	1A				66.1		66.1
N 234 碳黑	1B	80					
HI-SIL 233	1B		80				
矽烷 Si-69	1B		6.4				
硬脂酸	1B	1	1	1	1	1	1
SUNDEX 790	1B	9	9				
耐曬改良蠟	1B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKANOX 4020 (6PPD)	1B	1	1	1	1	1	1
VULKANOX HS / LG (TMQ)	1B	1	1	1	1	1	1
氧化鋅 (KADOX 920)	1B	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫 IPO	1C	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
VULKACIT CZ / EG-C (CBS)	1C	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
VULKACIT D / C (DPG)	1C		2	2	2	2	2
總合		225.4	233.8	237.8	237.8	237.8	237.8
比重		1.148	1.190	1.189	1.189	1.189	1.189

Hi-Sil 233 為一種由 PPG 工業公司所供應之二氧化矽。

Sundex 790 為一種由 SUN 股份有限公司所供應之芳香族處理油。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

特

訂

線

五、發明說明(32)

耐曬改良蠟為一種由聯合皇家(Uniroyal)化學所供應之蠟。

Vulkanox 4020 及 Vulkanox HS/CL 為由拜耳所供應之抗氧化劑。

Vulkacit CZ/EG-C 及 Vulkacit D/C 為由拜耳所供應之催速劑。

為製備硫化之試驗樣品，將上面所示之膠料配方混合於一密閉橡膠膠料混合機中，特別之混合機為具 1600cc 體積容量之 BR-82 萬馬力(Banbury)混合機。混合機之設定為：

速度	77 rpm
冷卻介質	設定 @ 25°C
衝壓	30 psi
起始溫度	40°C

用於膠料 A 之混合程序如下：先將 Buna VSL 5025-1 和 Taktene 1203 橡膠添加至萬馬力混合機中；然後於 60 秒後加入 N234 碳黑、硬脂酸、Sundex 790 處理油、Vulkanox 4020、Vulkanox HS 及氧化鋅，並降低撞鎚(ram)；又經 180 秒後，升高撞鎚並將已漫升超過撞鎚之任何成份吹回至基質中；最後於再 60 秒後將混合物由萬馬力混合機中倒出，總萬馬力混合時間為 5 分鐘。然後將混合物轉移至一溫熱(40°C)之兩輥磨機中，並將 1.4 份硫和 1.7 份 Vulkacit CZ 摻混於混合物中，研磨混合時間為 4 分鐘。然後將磨機上之壓輥間隙標度(nip setting)減低至 0.5 毫米，於一精製步驟中將混合物通過磨機 6 次，產生比重為 1.148 之最終混合物。

五、發明說明(33)

於表 1 所示實施例之膠料 B 係藉由於內混合機中進行兩次混合步驟，又於熱磨機上進行最終步驟來製備。內混合機之設定相同於膠料 A 所使用者。製備膠料 B 混合物之第一步為將含有 100 份橡膠、37.5 份芳香族油補充劑 Buna VSL 5025-1 與高順式聚丁二烯橡膠 Taktene 1203 之乙烯溶液苯乙烯橡膠添加至內混合機中。將此混合物混合 60 秒。對此混合物中加入 40 份未經處理之二氧化矽 (Hi-Sil 233) 及 3.2 份 Si-69 矽烷，將此混合物再混合 60 秒。然後升起撞鏈，再添加 40 份未經處理之二氧化矽及 3.2 份 Si-69 至混合物中。又於 60 秒後將撞鏈升起，並將已脫離基質之成分回吹至基質中，然後降下撞鏈且持續混合 60 秒。於總經歷時間 240 秒之後，再次升起撞鏈並加入 1 份硬脂酸、9 份 Sundex 790 擴展油、1.5 份蠟、1 份 Vulkanox 4020、1 份 Vulkanox HS 及 2.5 份氧化鋅；將撞鏈清洗後下降，混合持續又 60 秒，當撞鏈再次升起時，將已脫離之成分回吹至基質中，然後下降且再持續混合 120 秒。之後，將基質由混合機中卸除，形成一片材。步驟 1 之總經歷混合時間為 7 分鐘。

然後使內混合機冷卻至 40°C，將成片出來之混合物添加至混合機中且持續混合直到撞鏈溫度探針所測定的溫度達到 150°C 為止。步驟 2 之總經歷混合時間為 4.5 分鐘。

最終之混合步驟係於一熱磨機中完成，係將 1.4 份硫、1.7 份 Vulkacit CZ 及 2 份 Vulkacit D 添加到由內混合步驟 2 所得之混合物中。於熱磨機中將混合物摻混 4 分鐘，然後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(34)

將磨機上之壓輥間隙標度減低至 0.5 毫米，且於一精製步驟中將混合物通過磨機 6 次，產生比重為 1.190 之最終混合物。

如表 1 所示配方之膠料 C 所用之混合程序係藉由於內混合機中進行單一混合步驟，接著於熱磨機上進行最終步驟來製備者。內混合機之設定相同於膠料 A 所使用者。混合程序為將每 100 份橡膠之 159.6 份乙烯溶液 SBR / 二氧化矽母料 XQ209、66.1 份高順式 BR / 二氧化矽母料 XQ211、1 份硬脂酸、1.5 份蠟、1 份 Vulkanox 4020、1 份 Vulkanox HS 及 2.5 份氧化鋅添加至內混合機中。之後降下撞鏈，將混合物混合 180 秒，此時升起撞鏈，並將已脫離基質之成分回吹至混合物中。然後降下撞鏈，再將混合物混合 60 秒，然後由混合器中倒出。此步驟之總經歷混合時間為 4 分鐘。

膠料 C 之最終混合步驟係於一熱磨機中完成，係將 1.4 份(每 100 份橡膠)硫、1.7 份 Vulkacit CZ 及 2 份 Vulkacit D 添加到由密閉混合器而來之混合物中。於熱磨機中將混合物摻混 4 分鐘，然後將磨機上之壓輥間隙標度減低至 0.5 毫米，且於一精製步驟中將混合物通過磨機 6 次，產生比重為 1.189 之最終混合物。

膠料 D、E 及 F 所用之混合程序為相同於膠料 C 所使用者。

由所製備之混合物至膠料配方 A 至 F，製備硫化之試驗樣品並試驗有關輪胎胎面性能之物理特性。試驗樣品係在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(35)

166°C之溫度下被硫化，硫化時間為如下表2所示者。

表 2

膠料	A	B	C	D	E	F
DIN 磨耗性						
硫化時間(分)	17	23	15	15	15	15
體積損失(毫米 ³)	147	142	120	118	119	123
RSA II 溫度掃瞄						
固化時間(分)	12	18	10	10	10	10
固化溫度: 166°C						
頻率: 11 Hz						
溫度範圍: -60 至 100°C						
自動應變: 0.05%						
預拉伸負荷: 20 克						
正切三角值 @ 0°C	0.178	0.234	0.310	0.322	0.303	0.307
ZWICK 回彈性						
固化時間(分)	17	23	15	15	15	15
固化溫度: 166°C						
彈性能 @ 100°C (%)	46.0	61.4	65.9	64.9	64.9	66.0
MER 1100 動力特性						
頻率: 20Hz @ 60°C						
負荷: 7%靜態±3%動態						
功損失(克·米/秒)	3.94	1.75	1.13	1.05	0.99	1.00
正切三角值	0.299	0.155	0.141	0.130	0.136	0.132

DIN 磨耗試驗係根據 DIN 53 516 實施。此試驗係測定已藉 60 粒度之砂紙磨蝕之試驗樣品之體積損失。低數值乃預測膠料之較佳耐磨耗性。

RSA II(流變固體分析儀-型 II)試驗係測定已在一寬廣溫

五、發明說明(36)

度中接受低拉伸正弦應變之硫化試驗樣品之黏彈特性。實驗顯示在攝氏 0 度下之正切三角值(其為損失模數對貯存模數之比值)為輪胎胎面牽引特性之一良好預測值。高數值乃預測較佳之牽引性。

Zwick 回彈性試驗係根據 ISO 4662 之方法實施。此試驗當在 100°C 下運作時，係測定膠料之彈性特性，其與輪胎胎面膠料之滾動阻力有相當的關係。高數值乃預測較低的滾動阻力。

MER 1100 試驗係藉施與一正弦壓縮應變至試驗樣品上而測定橡膠膠料之黏彈特性。測定複數、貯存及損失模數，由此計算功損失及正切三角值。此試驗為輪胎胎面膠料之滾動阻力特性之良好預測值。低數值的功損失及正切三角值乃預測較低的滾動阻力。

由表 2 之結果指出利用含二氧化矽之母料聚合物(其中二氧化矽業經疏水化)所製得之膠料，當與比較實例膠料 A 與 B 相比時，具有可提供改良之耐磨耗性、牽引性及低滾動阻力之物理特性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含二氧化矽之橡膠組成物)

本發明係有關一種彈性體組成物，其包括：(i) 一種含
 乙烯溶液 SBR/二氧化矽之母料，其每 100 重量份之聚合
 物較佳含有約 40 至約 120 重量份之二氧化矽，及(ii)一種
 含高順式聚丁二烯/二氧化矽之母料，其每 100 重量份之
 聚合物較佳含有約 40 至約 120 重量份之二氧化矽；其中
 二氧化矽業經疏水化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：Silica-Containing Rubber Composition)

The invention relates to an elastomeric composition which
 comprises: (i) a vinyl solution SBR/silica-containing masterbatch, which
 contains preferably from 40 to 120 parts by weight of silica per 100 parts by
 weight of polymer, and (ii) a high cis polybutadiene/silica-containing
 masterbatch, which contains preferably from 40 to 120 parts by weight of
 silica per 100 parts by weight of polymer wherein silica has been
 hydrophobicized.

專
 行
 代
 理
 人
 蔡
 曾
 津
 師

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種橡膠母料組成物，包括一種溶液 SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)及疏水化二氧化矽顆粒，其中二氧化矽顆粒之含量為 30 至 100 phr。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中溶液 SBR 包含一乙烯含量低於 40% 之低乙烯、低苯乙烯之溶液。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 5 至 40% 之乙烯含量。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 5 至 25% 之乙烯含量。
5. 根據申請專利範圍第 2-4 項中任一項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 5 至 25% 之苯乙烯含量。
6. 根據申請專利範圍第 2-4 項中任一項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 10 至 25% 之苯乙烯含量。
7. 根據申請專利範圍第 2-4 項中任一項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 15 至 25% 之苯乙烯含量。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中溶液 SBR 包含溶液 SBR 和溶液 BR 之混合物。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之組成物，其中溶液 BR 包含高順式-聚丁二烯。
10. 根據申請專利範圍第 8 項之組成物，其中溶液 BR 包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

超過 90% 之順式-1,4 鍵。

11. 根據申請專利範圍第 8-10 項中任一項之組成物，其中該彈性體組成物包括：

(i) 一種含溶液 SBR / 二氧化矽之母料，和

(ii) 一種含溶液 BR / 二氧化矽之母料

其中該二氧化矽業經疏水化。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之組成物，包括：

40 至 90 重量份之含乙烯溶液 SBR / 二氧化矽之母料的
乙烯溶液 SBR 部分，和

由 60 至 10 重量份之含高順式聚丁二烯 / 二氧化矽之母料的高順式聚丁二烯部分。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，進一步包含 25-50 phr 之芳香族油。

14. 根據申請專利範圍第 11 項之組成物，其中：成份(i)具有 15 至 25% 之苯乙烯含量、30 至 75% 之丁二烯部分之乙烯含量和 25 至 50 份(每 100 份總聚合物)之芳香族油，及成份(ii)具有大於 90% 之順式含量，及 25 至 50 份(每 100 份總聚合物)之芳香族油。

15. 根據申請專利範圍第 11 項之組成物，其中成份(i)具有 25% 之苯乙烯含量、67% 之丁二烯部分之乙烯含量和 30 份(每 100 份總聚合物)之芳香族油，及成份(ii)具有大於 90% 之順式含量，及 30 份(每 100 份總聚合物)之芳香族油。

16. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該二氧化矽係

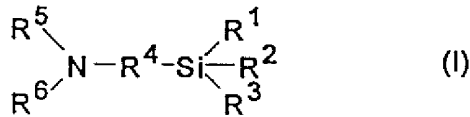
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

六、申請專利範圍

藉包括下列步驟之方法予以疏水化：

(a)使粒子接觸式(I)之化合物：

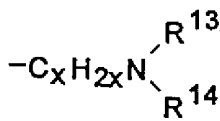


或彼之一種酸加成鹽或季銨鹽，其中：

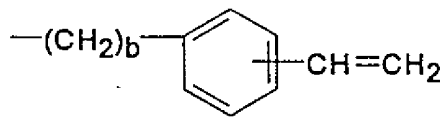
R^1 、 R^2 及 R^3 之至少一個，或 R^1 、 R^2 及 R^3 之兩個，或所有的 R^1 、 R^2 及 R^3 為羥基或可水解的基團；

R^4 為二價基團，其在 $Si-R^4$ 鍵上為可抗水解的；

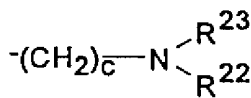
R^5 為選自下列基團，包括：氫、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 單-、二-或三-不飽和烯基、 C_{6-40} 芳基；一下式之基：



其中 x 為一由 2 至 10 的整數， R^{13} 及 R^{14} （可相同或不同）各自為氫、 C_{1-18} 烷基、 C_{2-18} 單-、二-或三-不飽和烯基、苯基；一下式之基：



其中 b 為一由 1 至 10 的整數；一下式之基：



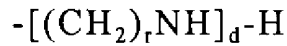
其中 c 為一由 1 至 10 的整數且 R^{22} 及 R^{23} （可相同或不

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

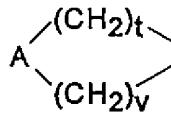
訂 線

六、申請專利範圍

同)各自為氫、C₁₋₁₀烷基或 C₂₋₁₀烯基，前提是在對氮原子之α位置上無雙鍵；一下式之基：

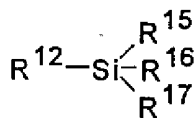


其中 r 為一由 1 至 6 的整數，且 d 為一由 1 至 4 的整數；R⁶ 可為任一個如 R⁵ 所定義的基團，或 R⁵ 及 R⁶ 可一起形成下式之二價基團：



其中 A 為選自包括 -CHR 或 -NR 基之一基團，其中 R 為氫或 C₁₋₄₀ 烷基或 C₂₋₄₀ 烯基、C₆-C₄₀ 芳基、氧原子及硫原子，且 t 和 v 各自獨立地為 1、2、3 或 4；前提是 t 和 v 之總數不超過 6；及

(b)使粒子接觸式 II 之化合物：



(II)

其中：

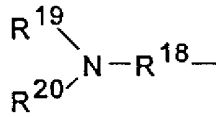
R¹⁵、R¹⁶ 及 R¹⁷ 具有相同於 R¹、R² 及 R³ 之定義；且

R¹² 為選自下列基團，包括 C₈₋₄₀ 烷基或 C₈₋₄₀ 單-、二-或三-不飽和烯基；其中任一個可被一或多個芳基所插入；一下式之基：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

六、申請專利範圍



或彼之一種酸加成鹽或季銨鹽，其中 R^{18} 為在 $Si-R^{18}$ 鍵上可抗水解的二價基團， R^{19} 為選自下列基團，包括氫、 C_{1-40} 烷基、 C_{2-40} 單-、二-或三-不飽和烯基、經取代的芳香族基，例如伸苯基- (C_6H_4) -、聯伸苯基- (C_6H_4) - (C_6H_4) -、 (C_6H_4) -O- (C_6H_4) - 基團或伸萘基- $(C_{10}H_6)$ -，芳香族基可為未取代或經 C_{1-20} 烷基或 C_{2-20} 單-、二-或三-不飽和烯基所取代；及 R^{20} 可為任一個如 R^{19} 所定義的基團，先決條件是 R^{19} 及 R^{20} 不帶有鄰接於氮原子之第三碳原子且至少一個 R^{19} 及 R^{20} 具有未被任何雜原子插入之至少 8 個碳原子長度的碳鏈。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其中式 I 化合物係選自 3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-2-(乙烯苄基胺基)-乙基-3-胺基丙基-三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基甲矽基丙基二伸乙基三胺、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三(2-乙基己氧基)矽烷、3-胺基丙基二異丙基乙氧基矽烷、N-(6-胺基己基)胺基丙基三甲氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基二甲基甲氧基矽烷、三乙氧基甲矽基丙基-二伸乙基三胺、3-胺基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三(2-乙基己氧基)矽烷、3-胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

基丙基二異丙基乙氧基矽烷、N-(6-胺基己基)胺基丙基三甲氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷及(環己胺基甲基)-甲基二乙氧基矽烷及 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙胺或其鹽。

18. 根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其中式 II 化合物為選自雙[3-(三甲氧基甲矽基)丙基]單硫烷、雙[3-(三甲氧基甲矽基)丙基]二硫烷、雙[3-(三甲氧基甲矽基)丙基]三硫烷、雙[(三甲氧基甲矽基)丙基]四硫烷、雙[3-(三乙氧基甲矽基)丙基]四硫烷(Si-69)、雙[2-(三乙氧基甲矽基)乙基]-四硫烷(Silquest RC-2)、雙[2-(三乙氧基甲矽基)乙基]四硫烷、雙[2-(三乙氧基甲矽基)乙基]三硫烷、雙[3-(三甲氧基甲矽基)丙基]二硫烷、3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷、3-硫醇基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-硫醇基乙基丙基乙氧基甲氧基矽烷、1,3-雙(3-丙烯醯基丙基)四甲氧基二矽氧烷、丙烯醯基丙基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、二烯丙基二乙氧基矽烷、5-(雙環庚烯基)三乙氧基矽烷、5-(雙環庚烯基)甲基甲氧基乙氧基矽烷、異丙氧基三丙烯酸鈦酸酯、二異丙基二甲基丙烯酸鈦酸酯、二乙氧基二(3-硫醇丙氧基)鋳酸酯、三異丙氧基-(2-硫醇乙氧基)鋳酸酯、二[新戊基(二烯丙基)氧]-二(3-硫醇丙氧基)鋳酸酯及 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙胺或其鹽。

19. 根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其中 N-油基-N-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

六、申請專利範圍

- (3-三甲氧基甲矽基)丙胺或其鹽被用作式 I 化合物。
20. 根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其中 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)丙胺或其鹽被用作式 II 化合物。
21. 根據申請專利範圍第 19 或 20 項之組成物，其中該鹽為 N-油基-N-(3-三甲氧基甲矽基)-丙基氯化銨。
22. 根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該方法進一步包括將粒子與偶合劑接觸之步驟。
23. 根據申請專利範圍第 22 項之組成物，其中該偶合劑為 Si-69。
24. 一種由根據申請專利範圍第 1 項之彈性體組成物所製得之硫化物。
25. 根據申請專利範圍第 24 項之硫化物，係為一種輪胎、胎面、水管、工業用驅動帶、輸送帶或鞋底之形式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(31)

表 1

膠料		A	B	C	D	E	F
Buna VSL 5025-1	1A	96.3	96.3				
TAKTENE 1203	1A	30	30				
XQ209 SSBR (J-09093)	1A			159.6	159.6		
XQ209B SSBR (J-09092)	1A					159.6	159.6
XQ211 BR (J-09094)	1A			66.1		66.1	
XQ211B BR (J-09095)	1A				66.1		66.1
N 234 碳黑	1B	80					
HI-SIL 233	1B		80				
矽烷 Si-69	1B		6.4				
硬脂酸	1B	1	1	1	1	1	1
SUNDEX 790	1B	9	9				
耐曬改良蠟	1B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
VULKANOX 4020 (6PPD)	1B	1	1	1	1	1	1
VULKANOX HS / LG (TMQ)	1B	1	1	1	1	1	1
氧化鋅 (KADOX 920)	1B	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫 IPO	1C	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
VULKACIT CZ / EG-C (CBS)	1C	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
VULKACIT D / C (DPG)	1C		2	2	2	2	2
總合		225.4	233.8	237.8	237.8	237.8	237.8
比重		1.148	1.190	1.189	1.189	1.189	1.189

Hi-Sil 233 為一種由 PPG 工業公司所供應之二氧化矽。

Sundex 790 為一種由 SUN 股份有限公司所供應之芳香族處理油。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

特

訂

線

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種橡膠母料組成物，包括一種溶液 SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)及疏水化二氧化矽顆粒，其中二氧化矽顆粒之含量為 30 至 100 phr。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中溶液 SBR 包含一乙烯含量低於 40% 之低乙烯、低苯乙烯之溶液。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 5 至 40% 之乙烯含量。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 5 至 25% 之乙烯含量。
5. 根據申請專利範圍第 2-4 項中任一項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 5 至 25% 之苯乙烯含量。
6. 根據申請專利範圍第 2-4 項中任一項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 10 至 25% 之苯乙烯含量。
7. 根據申請專利範圍第 2-4 項中任一項之組成物，其中低乙烯、低苯乙烯之溶液 SBR 包含 15 至 25% 之苯乙烯含量。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中溶液 SBR 包含溶液 SBR 和溶液 BR 之混合物。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之組成物，其中溶液 BR 包含高順式-聚丁二烯。
10. 根據申請專利範圍第 8 項之組成物，其中溶液 BR 包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線