

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美 1993.12.20 08/169,797

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)

輪胎係許多種各帶有特定且獨特功能之橡膠成分之複合物，例如，外胎面為輪胎與路面接觸之抗磨損成份；因此外胎面組合物係調配成具有高摩擦抗性，高的乾牽引力，高的濕牽引力，高的冰牽引力，良好速度安定性及良好包覆保護性。輪胎腹主要控制行駛性能及支座；因此輪胎腹組合物係調配成耐磨耗，耐臭氧，耐磨損，耐撕裂及耐放射狀及周圍破裂，及調配成良好疲勞壽命。肩部楔子係置於皮帶邊緣下方以降低皮帶邊緣層間之應力張力；因此肩部楔子組合物調配成高動力堅硬度，良好接著性，對疲勞之高抗性，及高撕裂抗性。基底為置於不滑車胎溝槽底部與胎胴體間之橡膠組合物；基底組合物係調成低磁滯現象，良好接著性，疲勞及撕裂抗性，及高耐用性。緩衝墊為置於外胎面及皮帶之間或於外胎面基底與皮帶之間之橡膠組合物；緩衝墊組合物係配成可得良好接著性，低的熱增加性，良好疲勞抗性，良好老化抗性，及與外胎面組合物之相容性。該褶皺線係置於珠粒上方較低輪胎腹區內之橡膠楔子；其係結合成褶並被褶（及若存在之風鏟）所圍繞，且對較低輪胎腹提供剛性而用以彎折耐久性及側生堅硬性。褶皺線組合物係配成良好動力堅硬度，伸縮疲勞，撕裂強度，接著性及耐用性。襯裡為層壓於管狀輪胎內側以確使壓縮空氣留存之橡膠組合物之薄層；襯裡組合物係配成提供良好之空氣及濕氣不滲透性，高伸縮疲勞抗性，及良好耐用性。除了前述之外，有數種橡膠組合物係用以提供一或多種主要橡膠成分與一或多種機械成份如皮帶，索，股及織

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(2)

物間之接著性。由於置各種橡膠成份上之需求對許多道路非常不同，因此單一種橡膠組合物無法接受於現代橡膠輪胎之所有目的；較好各組合物係個別調成符合許多不同道路之需求。

矽石已使用作為強化顏料而與輪胎外胎面部份中之強化碳黑組合使用，例如參見美國專利第3,203,819；3,451,458；3,664,403；3,737,334；3,746,669；3,814,160；3,768,537；3,881,536；3,884,285；3,994,742及5,227,425。

現已發現於熟化外胎面橡膠組合物中存在有高度強化之補強非晶形沈澱矽石（如述於美國專利第5,094,829號），可導致改良之輪胎效能特性，特別是改良具有此種外胎面橡膠組合物之外胎面之輪胎之高速道路抓地性能。此種效能特性之例子包含滾動抗性，濕抓緊牽引力及乾抓緊牽引力（如上述），例如述於美國專利第4,925,894號者。更特別地，已發現存在有高度強化之補強非晶形沈澱矽石通常可賦與改良之拐彎係數且經常可賦與改良之滾動抗性及／或冰上牽引力。亦已發現（1）用於有機橡膠輪胎外胎面組合物之強化補強之非晶形沈澱矽石之表面積可些許低於此專利中陳述之220米²/克而不會不當地犧牲使用本發明所達之改良性能。及（2）總迫入體積之值對高速道路上之性能有少許影響。雖然美國專利第5,094,829號陳述（第2欄第19-23行）其內所述之強化補強之沈澱矽石可用作為苯乙烯-丁二烯橡膠及其他有機橡膠之強化填充劑

五、發明說明 (3)

，但此專利(1)並未討論有機橡膠輪胎，(2)並未區別輪胎之各種不同有機橡膠組合物，或(3)並未揭示使用強化補強沈澱矽石於有機橡膠輪胎外胎面中之益處。

據此於包括(a)具有胎頂之胎胴體；及(b)黏接至胎胴體胎頂之熟化外胎面橡膠組合物之輪胎中，本發明之改良處為其中此熟化之外胎面橡膠組合物包括有：(c)有機橡膠；(d)自0至20 phr 強化碳黑；及(e)自40至120 phr 之強化補強之非晶形沈澱矽石，其中此強化補強非晶形沈澱矽石具有自160至340米²/克之表面積及在最大體積孔徑分佈函數下為5至19毫微米之孔直徑。

此強化之補強非晶形沈澱矽石可在存有適當比例之適宜矽烷偶合劑下使用，如述於美國專利第4,519,430；4,820,751；5,227,425；及5,162,409號者。然而亦意外地發現雖然矽烷偶合劑可存在於輪胎外胎面組合物中，但若輪胎外胎面組合物本質上不含矽烷偶合劑，則需進一步之改良結果。確實，若輪胎外胎面組合物本質上不含任何種類之偶合劑則可獲得改良結果。由輪胎外胎面組合物之疏水性質與非晶形沈澱矽石之親水性質觀之，其進一步之改良相當無法預期。不使用偶合劑之明顯優點不僅因為改良性能，亦因為成本之明顯節省。

用於本發明之熟化外胎面橡膠組合物特別可調成用於低燃料消耗之輪胎外胎面，如述於美國專利第4,748,199號。

本文及申請專利範圍中所用之胎胴體包括輪胎之所有部

五、發明說明(4)

份，除了熟化之外胎面橡膠組合物及若存在之一或多個插入黏著層及／或基底層。此熟化之外胎面橡膠組合物可直接黏著於胎胴體之胎頂，亦即不存有一或多個插入黏著層及／或基底層。或者，此熟化之外胎面橡膠組合物可經由一或多個插入黏著層及／或基底層而黏著於胎胴體之胎頂。此種構造本身為本技藝眾所週知（但本發明之改良處例外）。

廣泛種類之有機橡膠及其混合物適用於本發明使用之輪胎外胎面組合物之一般用途。此種有機橡膠之實例包含天然橡膠；順-1,4-聚異戊間二烯；順-1,4-聚丁二烯；反-1,4-聚丁二烯；1,2-聚丁二烯；由各種百分比之苯乙烯與剛才所述之變化微結構之聚丁二烯所構成之共-（苯乙烯-丁二烯）；丙烯腈為主之橡膠組合物；及異丁烯為主之橡膠組合物；或其混合物；如述於美國專利第4,530,959；4,616,065；4,748,199；4,866,131；4,894,420；4,925,894；5,082,901；及5,162,409號。

存在於熟化外胎面橡膠組合物中之有機橡膠組合物可廣泛變化。大部份例子中，有機橡膠構成熟化外胎面橡膠組合物之20至70重量%；經常有機橡膠構成熟化外胎面橡膠組合物之30至65重量%，以自37至60重量%較佳。用以製備未熟化輪胎外胎面組合物之有機橡膠之比例本質上與存在於熟化外胎面橡膠組合物中之比例相同。

慣用於橡膠組合物中之任何強化碳黑均可用於此熟化外胎面橡膠組合物，可使用單種強化碳黑或不同強化碳黑之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

混合物。用以製備未熟化輪胎外胎面組合物之強化碳黑之比例本質上同於存在於熟化外胎面橡膠組合物之比例。

此強化碳黑構成熟化外胎面橡膠組合物之每100重量份橡膠自0至20份(phr)，經常，此強化碳黑構成熟化外胎面橡膠組合物之0至15 phr，通常，強化碳黑構成熟化外胎面橡膠組合物之0至10 phr。

雖然均為矽石，但重要的是區別沈澱矽石與矽膠，只要這些不同物質具有不同性質。關於此點可參考R.K. Iler之矽石化學(The Chemistry of Silica)，紐約約翰威利父子公司(1979)，圖書館協會目錄第QD 181.S6144號。特別是第15-29頁，172-176頁，218-233頁，364-365頁，462-465頁，554-564頁及578-579頁，其全部揭示併於本文供參考。矽膠一般係以酸使可溶性金屬矽酸鹽(慣用矽酸鈉)之水溶液酸化而在低pH下商業製得者。所用之酸通常為強無機酸如硫酸或鹽酸，雖然有時候可使用二氧化碳。只要凝膠相與周圍液體相之間密度本質上無差異同時黏度亦低，則凝膠相就不會沈降出來，亦即不會沈澱。然後矽膠可敘述成膠體非晶形矽石之連續顆粒之非沈澱、附聚、剛質之三維網路。狀態次區分範圍係自大固體塊至次微觀顆粒，及水合程度自幾乎含水矽石至每重量份矽石含100重量份水之級次之柔軟膠凝塊，雖然高度水合態很少使用。

沈澱矽石通常係藉使可溶性金屬矽酸鹽，一般為鹼金屬矽酸鹽如矽酸鈉之水溶液與酸合併而商業上地製造，因而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

膠質顆粒將於弱鹼性溶液中生長並藉所得可溶性鹼金屬鹽之鹼金屬離子而凝結。可使用各種鹽，包含無機酸及／或二氧化碳。在缺乏凝結劑中，矽石在任何pH下不會自溶液中沈澱；用以進行沈澱作用之凝結劑可為在形成膠體矽石顆粒期間產生之可溶性鹼金屬鹽，其可添加電解質如可溶性無機或有機鹽，或可為兩者之組合。

接著沈澱矽石可敘述為在製備期間任何點時不存有微膠凝膠之膠體非晶形矽石之最終顆粒之沈澱凝結物。凝結物大小與水合程度可廣泛變化。

沈澱矽石粉末不同於具有更開放結構（即較高之比孔體積）之一般已研磨之矽膠。然而，使用氮作為被吸附物以Brunauer, Emmett, Teller (BET)方法測得之沈澱矽石之比表面積經常低於矽膠之比表面積。

製造期間參數及／或條件之變化導致所得沈澱矽石種類之變化。雖然其均廣稱為沈澱矽石，但沈澱矽石之種類之物理性質經常明顯不同且有時候化學性質亦不同。這些性質差異相當重要且經常導致一種對特定目的特別有用之種類，但對其他用途則利用性受到限制，而其他種類則相當適用於其他目的，但對第一個目的之利用性則受到限制。

沈澱矽石之強化作用，亦即於先前沈澱之矽石之凝結物之沈積矽石為本身已知者，然而已發現藉由控制矽石沈澱之條件及多重強化步驟，矽石可製成使其特別適用於強化有機橡膠之性質。

雖然不期望受任何理論限制，但相信當沈澱矽石為乾燥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

時，物質會捲縮，因此孔直徑降低，表面積降低且孔隙體積降低。又相信在乾燥前充分強化砂石，則在乾燥後會得到更開放之結構。不考慮理論，本發明所用之強化之補強非晶形沈澱砂石結果具有大的孔直徑及對所得表面積之大的總擠入體積。可使用之強化補強之非晶形沈澱砂石為述於美國專利第5,094,829號者。然而已發現使用矽酸鉀取代某些或所有矽酸鈉導致產生具較低表面積之強化補強之非晶形沈澱砂石。

本發明中使用之強化補強非晶形沈澱砂石之特徵在於“強化”，由於其可強化熟化之橡膠組合物之故。其特徵為“補強”之原因為其在前述之砂石製備期間為經補強者。

以無塗料及無浸漬液為準，具有每克160至340平方米（米²/克）之表面積及在最大體積孔徑分佈函數下為5至19毫微米（nm）之孔直徑之強化補強之非晶形沈澱砂石可由包括下列之方法製得：（a）建立一個含有0.5至4重量% SiO₂且具SiO₂：M₂O莫耳比自1.6至3.9之鹼金屬矽酸鹽初水溶液；（b）以至少20分鐘攪動，在低於50℃之溫度下添加酸至該鹼金屬矽酸鹽初水溶液中，以中和鹼金屬初水溶液存在之M₂O之至少60%且因而形成第一反應混合物；（c）以115至240分鐘攪動及在自80℃至95℃之溫度下，本質上同時添加下列至第一反應混合物中：（1）另外之鹼金屬矽酸鹽水溶液，及（2）酸，因而形成第二反應混合物，其中所添加之另外鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使添加之SiO₂量為存在於步驟（a）所建立之鹼金屬矽酸鹽初水溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(8)

之 SiO_2 量之 0.5 至 2 倍，且其中添加之酸之量為可中和同時添加期間所添加之另外鹼金屬矽酸鹽水溶液中所含之 M_2O 之至少 60%；(b) 在自 80℃ 至 95℃ 溫度下在攪動下添加酸至第二反應混合物中而形成 pH 低於 9 之第三反應混合物；(c) 在 pH 低於 9 及在自 80℃ 至 95℃ 之溫度下藉攪動使第三反應混合物老化自 1 至 120 分鐘；(d) 在攪動及自 80℃ 至 95℃ 之溫度下，於老化之第三反應混合物中添加其他鹼金屬矽酸鹽水溶液，以形成 pH 自 7.5 至 9 之第四反應混合物；(e) 在攪動及自 80℃ 至 95℃ 之溫度下，添加進一步量之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液至第四反應混合物中，且若需要則添加酸以維持添加進一步量之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液期間之 pH 在自 7.5 至 9，以形成第五反應混合物，其中：(1) 步驟 (f) 及 (g) 中添加之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使得步驟 (f) 及 (g) 中添加之 SiO_2 量為存在於第三反應混合物中之 SiO_2 量之 0.05 至 0.75 倍，及 (2) 在步驟 (f) 及 (g) 中，其他鹼金屬矽酸鹽水溶液係以至少 40 分鐘之時間添加；(h) 以在自 80℃ 至 95℃ 之溫度下攪動自 5 至 60 分鐘而老化第五反應混合物；(i) 在自 80℃ 至 95℃ 之溫度及攪動下添加酸至老化之第五反應混合物中以形成 pH 低於 7 之第六反應混合物；(j) 在 pH 低於 7 及自 80℃ 至 95℃ 之溫度下藉攪動老化第六反應混合物至少 1 分鐘；(k) 自老化之第六反應混合物之大部份液體中分離補強之沈澱矽石；(l) 以水洗滌所分離之補強沈澱矽石；及 (m) 乾燥所洗滌之補強沈澱矽石，其中：(n) 鹼金屬矽酸鹽為矽酸鋰，矽酸鈉，矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

酸鉀或其混合物；及(o) M 為鋰、鈉、鉀或其混合物。

視情況而定，步驟(c)之前，第一反應混合物在自30℃至95℃之溫度攪動下老化5至180分鐘。

步驟(a)中所建立之鹼金屬矽酸鹽初水溶液之組成可廣泛變化；通常此鹼金屬矽酸鹽初水溶液包括自0.5至4重量% SiO_2 。許多情況中，鹼金屬矽酸鹽初水溶液包括自1至3重量% SiO_2 ，以自1.5至2.5重量% SiO_2 較佳。一般，鹼金屬矽酸鹽初水溶液具有自1.6至3.9之 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例，經常 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例係自2.5至3.6，較好 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例自2.9至3.6，更佳之 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例係自3.2至3.3。

其他鹼金屬矽酸鹽水溶液之組成亦可廣泛變化，通常此其他鹼金屬矽酸鹽水溶液包括自2至30重量% SiO_2 ，經常比其他鹼金屬矽酸鹽水溶液包括自10至15重量% SiO_2 ，以自12至13重量% SiO_2 較佳。經常比其他鹼金屬矽酸鹽初水溶液之 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例係自1.6至3.9，許多情況下， $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例係自2.5至約3.6，較好 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例係自2.9至3.6，經常 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 莫耳比例係自3.2至3.3。具有相同組成之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液可用於整個各種矽酸鹽添加中，或具有不同組成之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液可用於不同之矽酸鹽添加步驟中。

本方法中所用之酸亦可廣泛變化，通常步驟(b)，(c)及(g)中添加之酸需強至足以中和鹼金屬矽酸鹽並引起矽石沈澱。步驟(d)及(i)中添加之酸需強至足以降低pH至所界

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

定範圍內之所期望值。各種酸添加步驟中所用之酸可相同或不同，但較好為相同。藉導入二氧化碳至反應混合物中所產生之弱酸如碳酸可用以沈澱矽石，但當需要降低 pH 至低於7，則步驟(d)及(i)中需使用強酸。在整個方法中較好使用強酸。強酸之實例包含硫酸，鹽酸，硝酸，磷酸及乙酸，以強無機酸如硫酸，鹽酸，硝酸，及磷酸較佳；以硫酸為特佳。

步驟(b)中酸之添加係以至少20分鐘完成，較好步驟(b)中酸之添加以自20至60分鐘完成，更好為26至32分鐘。

步驟(b)中添加酸期間之反應混合物溫度係低於 50°C ，以自 30°C 至 40°C 較佳。

步驟(b)中添加酸期間，鹼金屬矽酸鹽初水溶液中存在之 M_2O 之至少60%被中和，若需要 M_2O 可100%被中和，較好 M_2O 被中和自75至85%。

步驟(c)中之添加係以115至240分鐘完成，較好添加係自115至125分鐘完成。

步驟(c)添加期間，反應混合物之溫度係自 80°C 至 95°C ，較好自 90°C 至 95°C 。

步驟(c)中，所添加之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使得所添加之 SiO_2 量為步驟(a)中建立之鹼金屬矽酸鹽初水溶液中存在之 SiO_2 量之0.5至2倍。較好為鹼金屬矽酸鹽初水溶液中存在之 SiO_2 量之0.9至1.1倍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

步驟 (c) 中添加之酸之量為可使步驟 (c) 中添加之鹼金屬矽酸鹽水溶液中存在之 M_2O 之至少 60% 被中和，若需要 M_2O 可 100% 被中和，較好 M_2O 被中和自 75 至 85%。

步驟 (d) 之酸添加期間，反應混合物之溫度係自 80°C 至 95°C，以 90°C 至 95°C 較佳。

步驟 (d) 中，酸添加係可使第三反應混合物之 pH 低於 9，經常 pH 係自 2.5 至低於 9，以 pH 自 4 至 8.9 較佳。

同樣地，步驟 (e) 中第三反應混合物係在 pH 低於 9 之下老化，經常 pH 係自 2.5 至低於 9，較好 pH 自 4 至 8.9。

步驟 (e) 老化期間，第三反應混合物溫度係自 80°C 至 95°C，以 90°C 至 95°C 較佳。

步驟 (e) 之老化係進行 1 至 120 分鐘，許多情況中，第三反應混合物係老化 15 至 120 分鐘，以 15 至 30 分鐘較佳。

步驟 (f) 中添加其他鹼金屬矽酸鹽水溶液期間，反應混合物之溫度係自 80°C 至 95°C，以 90°C 至 95°C 較佳。

步驟 (f) 中形成之第四反應混合物之 pH 係自 7.5 至 9，以 pH 自 8 至 9 較佳。

步驟 (g) 中若需要可添加酸以維持添加進一步量之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液期間之反應混合物之 pH 在 7.5 至 9，以 pH 自 8 至 9 較佳。

步驟 (f) 及 (g) 中添加之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使步驟 (f) 及 (g) 中添加之 SiO_2 量為第三反應混合物中存在之 SiO_2 量之 0.05 至 0.75 倍，較好步驟 (f) 及 (g) 中添加之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使步驟 (f) 及 (g) 中添加之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

SiO_2 量為第三反應混合物中存在之 SiO_2 量之 0.25 至 0.6 倍。

步驟 (f) 及 (g) 中其他鹼金屬矽酸鹽水溶液係以至少 40 分鐘之時間添加；經常使用自 40 至 240 分鐘之時間，以自 70 至 100 分鐘較佳。

步驟 (h) 老化期間，第四反應混合物之溫度係自 80℃ 至 95℃，以 90℃ 至 95℃ 較佳。

步驟 (h) 中，第四反應混合物係老化 5 至 60 分鐘，以 30 至 90 分鐘較佳。

步驟 (i) 之酸添加期間，反應混合物溫度係自 80℃ 至 95℃，以 90℃ 至 95℃ 較佳。

步驟 (i) 中，係添加酸以使第六反應混合物之 pH 在低於 7，經常 pH 係自 2.5 至低於 7，以 pH 自 4 至 5 較佳。

步驟 (j) 中第六反應混合物係在 pH 低於 7 之下老化，許多情況中，pH 係自 2.5 至低於 7，以 pH 自 4 至 5 較佳。

步驟 (j) 之老化期間，第六反應混合物之溫度係自 80℃ 至 95℃，以 90℃ 至 95℃ 較佳。

步驟 (j) 中，第六反應混合物係老化至少 1 分鐘，經常老化時間為至少 30 分鐘，以至少 50 分鐘之老化時間較佳。

步驟 (k) 之分離可藉一或多種自液體分離固體之技術完成，如過濾法，離心法，傾析法及其他。

步驟 (l) 之洗滌係以本技藝已知之洗滌固體之步驟進行，此種步驟之實例包含使水通過過濾餅，及使補強沈澱矽石於水中再成漿料，接著自液體分離固體。若需要可使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

一次洗滌循環或依序洗滌循環。洗滌之主要目的係移除由各種中和作用所形成之鹽至所期望之低量。通常補強沈澱矽石係洗滌至鹽於乾燥補強沈澱矽中之濃度低於或等於2重量%。較好補強沈澱矽石係洗滌至鹽濃度低於或等於0.7重量%。

步驟(m)之乾燥係藉一或多種已知技術完成，例如，此補強之沈澱矽石可於空氣烘箱中或於抽氣烘箱中乾燥。較好補強之沈澱矽石係分散於水中並於熱空氣之管柱中乾燥。進行乾燥之溫度並無限制，但一般操作係使用至少70℃之溫度，通常乾燥溫度為低於700℃；大部份情況中，係繼續乾燥至補強沈澱矽石具有粉末特徵。一般，乾燥之補強沈澱矽石並非絕對乾燥但含有各種量之結合水（自2至5重量%）及吸附水（自1至7重量%），後者主要與普遍之相對濕度有關，吸附水為可藉在105℃下在實驗室烘箱中在大氣壓下加熱24小時而移除之水。結合水為可在自例如1000℃至1200℃之煅燒溫度下再加熱矽石而移除之水。

用於本發明各種步驟中之攪動程度可相當變化。添加一或多種反應物期間所用之攪動需至少足以提供反應物之充分分散，且可避免反應混合物超過一般之反應物局部高濃度，並確使矽石沈積均勻發生因而避免於大規模之膠凝。老化期間所用之攪動需至少足以避免固體沈降以確使矽石沈積在整個矽石顆粒塊中均勻發生，而非發生於或接近顆粒之沈降層上端。攪動程度可為且較好為大於最小者。通常以劇烈攪動較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

製造以不含塗料及不含浸漬液為準，具有自190至340米²/克之表面積及在最大體積孔徑分佈函數為5至19毫微米之孔直徑之補強非晶形沈澱矽石之較佳具體例方法為包括下列之方法：(a) 建立一個含有0.5至4重量% SiO₂且具SiO₂: M₂O莫耳比自1.6至3.9之鹼金屬矽酸鹽初水溶液；(b) 以至少20分鐘攪動，在30℃至40℃之溫度下添加酸至該鹼金屬矽酸鹽初水溶液中，以中和鹼金屬初水溶液存在之M₂O之75至85%且因而形成第一反應混合物；(c) 以115至125分鐘攪動及在自90℃至95℃之溫度下，本質上同時添加下列至第一反應混合物中：(1) 另外之鹼金屬矽酸鹽水溶液，及(2) 酸，因而形成第二反應混合物，其中所添加之另外鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使添加之SiO₂量為存在於步驟(a)所建立之鹼金屬矽酸鹽初水溶液之SiO₂量之0.9至1.1倍，且其中添加之酸之量為可中和同時添加期間所添加之另外鹼金屬矽酸鹽水溶液中所含之M₂O之75至85%；(d) 在自90℃至95℃溫度下在攪動下添加酸至第二反應混合物中而形成pH 4至9之第三反應混合物；(e) 在自90℃至95℃之溫度下藉攪動使第三反應混合物老化自15至30分鐘；(f) 在攪動及自90℃至95℃之溫度下，於老化之第三反應混合物中添加其他鹼金屬矽酸鹽水溶液，以形成pH自8至9之第四反應混合物；(g) 在攪動及自90℃至95℃之溫度下，添加進一步量之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液至第四反應混合物中，且若需要則添加酸以維持添加進一步量之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液期間之pH在自8至9，以形成第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

五反應混合物，其中：(1) 步驟 (f) 及 (g) 中添加之其他鹼金屬矽酸鹽水溶液之量為使得步驟 (f) 及 (g) 中添加之 SiO_2 量為存在於第三反應混合物中之 SiO_2 量之 0.25 至 0.6 倍，及 (2) 在步驟 (f) 及 (g) 中，其他鹼金屬矽酸鹽水溶液係以 70 至 100 分鐘之時間添加；(h) 以在自 90℃ 至 95℃ 之溫度下攪動自 30 至 60 分鐘而老化第五反應混合物；(i) 在自 90℃ 至 95℃ 之溫度及攪動下添加酸至老化之第五反應混合物中以形成 pH 自 4 至 5 之第六反應混合物；(j) 在自 90℃ 至 95℃ 之溫度下藉攪動老化第六反應混合物至少 50 分鐘；(k) 自老化之第六反應混合物之大部份液體中分離補強之沈澱矽石；(l) 以水洗滌所分離之補強沈澱矽石；及 (m) 乾燥所洗滌之補強沈澱矽石，其中：(n) 鹼金屬矽酸鹽為矽酸鋰，矽酸鈉，矽酸鉀或其混合物；及 (o) M 為鋰、鈉、鉀或其混合物。

需明瞭在較佳具體例中可使用對應於本方法較寬之敘述之更廣範圍之一或多個範圍。

至於本發明說明書及申請專利範圍中使用者，強化之補強非晶形沈澱矽石之表面積為依據 ASTM C-819-77 之 Brunauer, Emmett, Teller (BET) 方法，使用氮作為被吸附物，但以使系統排出氣體而改良，且樣品在 180℃ 處理 1 小時而測定之表面積。此表面積係自 160 至 340 米²/克，許多情況中，表面積係自 180 至 340 米²/克，以自 200 至 340 米²/克較佳。

強化補強非晶形沈澱矽石之體積平均孔徑分佈函數係使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

用自動掃描水銀孔率計 (Quantachrome公司) 依據所附之操作手冊藉水銀孔率計測定。操作此孔率計中，掃描係於高壓範圍 (自103 仟巴斯卡絕對值 (kilopascals absolute) 至227 百萬巴斯卡絕對值 (megapascals absolute)) 內進行。體積孔徑分佈函數可由下列程式獲得：

$$Dv(d) = \frac{P}{d} \frac{dV}{dP}$$

其中：

$Dv(d)$ 為體積孔徑分佈函數，通常表示為公分³/(毫米·克)；

d 為孔直徑，通常表示為毫米；

P 為壓力，通常表示為每平方吋絕對磅數；及

V 為每單位質量之孔體積，通常表示為公分³/克。

$Dv(d)$ 係由 V 對 P 繪圖或較好由主要數據取 ΔP 之些微值之 $\Delta V / \Delta P$ 而決定， $\Delta V / \Delta P$ 各值係乘以間隔上限端之壓力及除以對應之孔直徑。所得值對孔直徑繪圖，接著自所繪製之圖取出在最大體積孔徑分佈函數之孔直徑之值。若需要可使用座標以外之數字方法。對本發明所用之強化補強非晶形沈澱矽石而言，在最大體積孔徑分佈函數之孔直徑為 5 至 19 毫微米，較好在最大函數之孔直徑為 8 至 18 毫微米。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (17)

強化補強之非晶形沈澱矽石之最終粒徑可廣泛變化。通常平均最終粒徑 (不考慮是否凝聚最終顆粒) 以透射電子顯微鏡測得為小於 0.1 微米。經常之平均最終粒徑為小於 0.05 微米，較好強化之補強非晶形沈澱矽石之平均最終粒徑為小於 0.03 微米。

使用於本發明之強化補強非晶形沈澱矽石為顆粒狀。至於存在於熱化外胎面橡膠組合物者，強化之補強非晶形沈澱矽石顆粒可呈最終顆粒狀，最終顆粒之凝結物或兩者之組合態。大部份情況中，用以製備此熱化之外胎面橡膠組合物之強化補強非晶形沈澱矽石之至少 90 重量%，具有以 ASTM C 690-80 使用 TAIL 型犁刀計數器 (Coulter Electronics 公司) [但使用四槳葉，4.445 公分直徑之推進器攪拌機藉於 Isoton[®] II 電解質 (Curtin Matheson 科學工業公司) 中攪拌填充劑 10 分鐘而修正] 測定為 1 至 40 微米範圍之大略粒徑。較好強化之補強非晶形沈澱矽石之至少 90 重量% 具有自 5 至 30 微米之大略粒徑。可預期填充劑凝結物之大小在使成份加工而製備熱化之外胎面橡膠組合物期間會減小。據此，於熱化外胎面橡膠組合物中大略粒徑分佈係小於原來之強化補強非晶形沈澱矽石本身。

鹼金屬矽酸鹽以酸中和而產生本發明所用之強化補強之非晶形沈澱矽石，該中和作用亦會以副產物產生用以中和反應之酸之鹼金屬鹽。較好此種隨強化補強非晶形沈澱矽石產物所產生之鹽之量係低量。當此補強之非晶形沈澱矽

五、發明說明 (18)

石係老化之第六反應混合物液體中分離時，大部份鹽類隨著液體而移除。其他量之鹽可便利地藉水洗滌所分離之補強非晶形沈澱矽石而移除。通常，洗滌所用之水用量愈大，最終乾燥產物中鹽含量愈低。通常較好此強化補強之非晶形沈澱矽石含有少於1重量%之鹼金屬鹽，特佳者，為此強化補強之非晶形沈澱矽石含有少於0.7重量%之鹼金屬鹽。

此強化補強之非晶形沈澱矽石構成此熟化外胎面橡膠組合物之40至120 phr，經常此強化補強之非晶形沈澱矽石構成此熟化外胎面橡膠組合物之自40至100 phr，較好此強化補強之非晶形沈澱矽石構成此熟化外胎面橡膠組合物之40至80 phr。

此熟化外胎面橡膠組合物可慣例地及／或視情況存有許多其他物質，包含硫化劑（通常為硫，但非必要），促進劑，潤滑劑，蠟，抗氧化劑，半強化碳黑，非強化碳黑，其他顏料，硬脂酸及／或氧化鋅。列示之此等物質非消耗性物質。這些及其他成份可以其慣用目的所用之慣用量使用，只要不嚴重干擾橡膠輪胎外胎面配製時之良好操作即可。

可熟化之輪胎外胎面組合物可藉本技藝已知之任何方式自諸成份形成。混合及研磨為最常使用者。同樣地，輪胎可依據本技藝已知之任何一般方法及技術，使用可熟化之輪胎外胎面組合物而建造，模製及熟化。在輪胎腹與外胎面結合之區域，結構通常為外胎面包覆輪胎腹(TOS)或輪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

胎腹包覆外胎面(SWOT)。此TOS結構之特徵為外胎面橡膠之周緣內側面黏附於輪胎腹上端部份之外側面。SWOT結構之特徵為輪胎腹上端部份之內側面與外胎面橡膠之側面緊密連接；參見美國專利第5,088,537號。此TOS結構，SWOT結構或其他結構均可使用，但由於TOS結構更易於完成再生輪胎因而較佳。

本發明將配合下列實例進一步說明，惟實例僅用以說明而非限制，且所有份數均為重量份且所有百分比均為重量計，除非另有說明。

實例 A

於反應器中建立58.881升量之矽酸鈉初水溶液。此矽酸鈉初水溶液含有約2重量% SiO_2 及 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 之莫耳比例約3.3。此矽酸鈉初水溶液加熱至 34°C ，並以28分鐘及攪動下添加26.708升之約2重量%之硫酸水溶液至該鹼金屬矽酸鹽初水溶液中，以中和約80%之 Na_2O 並形成第一反應混合物。以121分鐘及攪動下，在 80°C 之溫度，同時於第一反應混合物中加入9.059升含約13%重量 SiO_2 且 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比例約3.3之其他矽酸鈉水溶液氣流及15.321升之約4重量%硫酸水溶液氣流，以形成第二反應混合物。第二反應混合物之pH為9.1。在 80°C 之溫度及攪動下於第二反應混合物中添加約8升之約4重量%硫酸水溶液氣流，以形成pH 4.5之第三反應混合物。此第三反應混合物在 80°C 攪動30分鐘而老化。此老化之第三反應混合物分成兩

五、發明說明(20)

個約等量之部份。此老化第三反應混合物之一部份在 80°C 及攪動下，添加 0.45 升含約 13 重量 % SiO_2 且具 SiO_2 : Na_2O 莫耳比例約 3.3 之其他矽酸鈉水溶液，以形成 pH 8.5 之第四反應混合物。藉由在攪動及 80°C 溫度下，添加 2.271 升含約 13 重量 % SiO_2 且具 SiO_2 : Na_2O 莫耳比例約 3.3 之其他矽酸鈉水溶液及同時藉添加 5.5 升約 4 重量 % 硫酸水溶液至第四反應混合物中以維持 pH 在約 8.5 而形成第五反應混合物。以 43 分鐘時間完成依序添加而形成第四及第五反應混合物。第五反應混合物在 80°C 攪動 45 分鐘而老化。在攪動下，添加 1.5 升約 4 重量 % 硫酸水溶液至老化之第五反應混合物中而形成 pH 4.5 之第六反應混合物，此第六反應混合物在 80°C 攪動 60 分鐘而老化；此老化之第六反應混合物使用一組瓷漏斗而抽氣過濾，在空氣通過各濾餅之前，添加 16 升水至漏斗上以清洗濾餅，空氣簡單地通過此洗滌之濾餅；此濕濾餅含有 9.9 重量 % 固體。自漏斗移開濾餅後，此濕濾餅以推進器型攪動機攪拌而形成固體於液體中之懸浮液。此懸浮液於 Niro 噴霧乾燥機（入口溫度約 360°C ；出口溫度約 128°C ）中乾燥，形成一批乾燥之補強沈澱矽石。此產物具有 $333 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之表面積，在最大體積孔徑分佈函數下之孔直徑為 9 毫微米，及總吸入體積為 $3.21 \text{ 公分}^3/\text{克}$ 。此產物於流體能量研磨機中使用壓縮空氣作為加工流體而微粒化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

實例 B

於反應器中建立 340.7 升量之矽酸鈉初水溶液。此矽酸鈉初水溶液含有約 2 重量 % SiO_2 及 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 之莫耳比例約 3.3。此矽酸鈉初水溶液加熱至 37°C ，並以 30 分鐘及攪動下以個別氣流添加 2.449 升之約 30 重量 % 之硫酸水溶液及 137.426 升水至該鹼金屬矽酸鹽初水溶液中，以中和約 80% 之 Na_2O 並形成第一反應混合物。此第一反應混合物在攪動下加熱至 95°C ，加熱期間添加 74.8 升水，接著此稀釋之第一反應混合物在 95°C 攪動 60 分鐘而老化。以 120 分鐘及攪動下，在 95°C 之溫度，於此老化之稀釋第一反應混合物中，添加 52.41 升之含約 13 重量 % SiO_2 且具 $\text{SiO}_2 :$

Na_2O 莫耳比例約 3.3 之其他矽酸鈉水溶液氣流及約 30 重量 % 硫酸水溶液氣流，以形成第二反應混合物。第二反應混合物之 pH 為 9.1。在 95°C 之溫度及攪動下於第二反應混合物中添加約 8 升之約 30 重量 % 硫酸水溶液氣流，以形成 pH 4.5 之第三反應混合物。此第三反應混合物在 95°C 攪動 30 分鐘而老化。此老化第三反應混合物在 95°C 及攪動下，添加 6.57 升含約 13 重量 % SiO_2 且具 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.3 之其他矽酸鈉水溶液，以形成 pH 8.7 之第四反應混合物。藉由在攪動及 95°C 溫度下，添加 30.18 升含約 13 重量 % SiO_2 且具 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.3 之其他矽酸鈉水溶液及若需要藉添加 6 升約 30 重量 % 硫酸水溶液至第四反應混合物中以維持 pH 在約 8.7 而形成第五反應混合物。以 84 分鐘時間完成依序添加而形成第四及第五反應混合物。

五、發明說明 (22)

第五反應混合物在 95℃ 攪動 45 分鐘而老化。在攪動下，添加 3.5 升約 30 重量 % 硫酸水溶液至老化之第五反應混合物中而形成 pH 4.5 之第六反應混合物，此第六反應混合物在 95℃ 攪動 60 分鐘且隨後於未維持溫度下攪動 900 分鐘而老化，900 分鐘期間最終溫度為 66℃。此老化之第六反應混合物以濾器加壓過濾，濾餅以水洗滌至濾液導電度降至 90 微歐姆 / 公分，此濕濾餅與所添加之水以 Cowles 漿葉混合而形成含 9.7 重量 % 固體之固體於液體中之懸浮液。此懸浮液於 Niro 噴霧乾燥機（入口溫度約 360℃；出口溫度約 128℃）中乾燥，形成補強沈澱矽石產物。此產物具有 232 米²/克之表面積，在最大體積孔徑分佈函數下之孔直徑為 14 毫微米，及總吸入體積為 3.09 公分³/克。此產物於流體能量研磨機中使用壓縮空氣作為加工流體而微粒化。

實例 C

於反應器中建立 41314 升量之矽酸鈉初水溶液。此矽酸鈉初水溶液含有約 2 重量 % SiO₂ 及 SiO₂ : Na₂O 之莫耳比例約 3.2。此矽酸鈉初水溶液加熱至 34℃，並以 33 分鐘及攪動下添加 1086 升之約 30 重量 % 之硫酸水溶液及 11356 升之水至該鹼金屬矽酸鹽初水溶液中，以中和約 80% 之 Na₂O 並形成第一反應混合物。此第一反應混合物在攪動下以 2 小時時間加熱至 95℃，接著第一反應混合物在 95℃ 攪動 65 分鐘而老化，加熱及老化期間共添加 2557 升水。以 119 分鐘

五、發明說明 (23)

及攪動下，在 95℃ 之溫度，同時於第一反應混合物中加入 6314 升含約 12.6% 重量 SiO_2 且 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.2 之其他矽酸鈉水溶液氣流及 1124 升之約 30 重量 % 硫酸水溶液氣流及 549 升水之氣流，以形成第二反應混合物。第二反應混合物之 pH 為 9.6。在 95℃ 之溫度及攪動下於第二反應混合物中添加約 777 升之約 30 重量 % 硫酸水溶液氣流及 117 升水之氣流，以形成 pH 4.5 之第三反應混合物。此第三反應混合物在 95℃ 攪動 30 分鐘而老化，期間添加 46 升之水。此老化之第三反應混合物在 95℃ 及攪動下，添加水及 890 升含約 12.6 重量 % SiO_2 且具 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.2 之其他矽酸鈉水溶液而形成 pH 8.5 之第四反應混合物。藉由在攪動及 95℃ 溫度下，添加水及 3528 升含約 12.6 重量 % SiO_2 且具 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.2 之其他矽酸鈉水溶液及若需要藉添加 846 升約 30 重量 % 硫酸水溶液至第四反應混合物中以維持 pH 在約 8.5 而形成第五反應混合物。以 80 分鐘時間完成依序添加而形成第四及第五反應混合物。第五反應混合物在 95℃ 攪動 45 分鐘而老化。在攪動下，添加水及 259 升約 30 重量 % 硫酸水溶液至老化之第五反應混合物中而形成 pH 4.5 之第六反應混合物；形成第四至第六反應混合物期間共添加 568 升水，此第六反應混合物在攪動下及未維持溫度下老化 653 分鐘。最終溫度為 82℃。此老化之第六反應混合物分成分別為約 4050 升及 39747 升之兩批次。各批次於濾器加壓過濾，濾餅以水洗滌至濾液導電度降至約 5 微歐姆 / 公分。得自第一濾器加壓批次之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

洗滌濾餅部份經移開並置於一側。經洗滌濾餅殘餘部份與所添加之水藉 Cowles 槳葉混合而形成含 12 重量 % 固體之固體於液體中之懸浮液。此懸浮液於 Bowen 噴霧乾燥器 (入口溫度約 620 °C ; 出口溫度約 130 °C) 中乾燥，而形成補強之沈澱矽石產物，此產物具有 236 米²/克之表面積，在最大體積孔徑分佈函數下之孔直徑為 15 毫微米，及總迫入體積為 3.2 公分³/克。

實例 D

於反應器中建立 64.30 升量之矽酸鉀初水溶液。此矽酸鉀初水溶液含有約 2 重量 % SiO_2 及 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 之莫耳比例約 3.05。此矽酸鉀初水溶液加熱至 38 °C，並以 29 分鐘及攪動下添加 27.20 升之約 2 重量 % 之硫酸水溶液至該鹼金屬矽酸鹽初水溶液中，以中和約 80% 之 K_2O 並形成第一反應混合物。以 120 分鐘及攪動下，在 94 °C 之溫度，同時於第一反應混合物中加入 10.050 升含約 13% 重量 SiO_2 且 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.05 之其他矽酸鉀水溶液氣流及 15.60 升之約 4 重量 % 硫酸水溶液氣流，以形成第二反應混合物。第二反應混合物之 pH 為 9.4。在 95 °C 之溫度及攪動下於第二反應混合物中添加約 8 升之約 4 重量 % 硫酸水溶液氣流，以形成 pH 4.5 之第三反應混合物。此第三反應混合物在 95 °C 攪動 30 分鐘而老化。此老化之第三反應混合物在 94 °C 及攪動下，添加 1.1 升含約 13 重量 SiO_2 且具 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 莫耳比例約 3.05 之其他矽酸鉀水溶液，以形成 pH

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

8.5之第四反應混合物。藉由在攪動及94℃溫度下，添加6.933升含約13重量% SiO₂且具SiO₂:K₂O莫耳比例約3.05之其他矽酸鉀水溶液及同時藉添加9.5升約4重量%硫酸水溶液至第四反應混合物中以維持pH在約8.5而形成第五反應混合物。以83分鐘時間完成依序添加而形成第四及第五反應混合物。第五反應混合物在94℃攪動45分鐘而老化。在攪動下，添加3.0升約4重量%硫酸水溶液至老化之第五反應混合物中而形成pH 4.5之第六反應混合物，此第六反應混合物在94℃攪動60分鐘而老化；此老化之第六反應混合物使用一組瓷漏斗而抽氣過濾，在空氣通過各濾餅之前，添加12升水至漏斗上以清洗濾餅，空氣簡單地通過此洗滌之濾餅；此濕濾餅含有9.9重量%固體。自漏斗移開濾餅後，此濕濾餅以推進器型攪動機攪拌而形成固體於液體中之懸浮液。此懸浮液於Niro噴霧乾燥機（入口溫度約360℃；出口溫度約128℃）中乾燥，形成一批乾燥之補強沈澱矽石。此產物具有204米²/克之表面積，在最大體積孔徑分佈函數下之孔直徑為17.6毫微米，及總迫入體積為4.81公分³/克。此產物於流體能量研磨機中使用壓縮空氣作為加工流體而微粒化。

表示顯示用以使未熟化及熟化外胎面橡膠組合物特徵化之物理測試方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

表 1

物理測試方法

橡膠性質	測試方法
熟化	ASTM D 2084-92
最大拺轉	
最小拺轉	
TS ₂ 焦化	
T ₅₀ 熟化	
T ₉₀ 熟化	
硬度	ASTM D 2240-86
回彈	ISO 4662
張力	ASTM D 412-87
破裂伸長度	
破裂強度	
模數	
模製四槽撕裂強度	ASTM D 2262-87，藉 不使用橡膠試片上之 織物裡觀而修飾者。
達馬提切割生長	ASTM D813-87
動態性質	ASTM D2231-87
複合模數 G*	
貯存模數 G'	
損害模數 G''	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

熟化外胎面橡膠組合物之預測輪胎性能特徵若適當分析可使用於熟化橡膠試片之實驗室數據而進行。因此，使用在溫度掃拂模式操作之電流式 RDA II 動態機械分光計，可產生數據，當使用於輪胎科學及技術，18，2-12 (1990) 所報導之程式分析時，該等數據可預測輪胎產品性能，並概述於下表 2。

表 2

預測輪胎性能程式

性能特徵	相關動態性質	溫度 °C
滾動抗性	$G'' / (G^*)^{0.8}$	60
濕牽引力	$G'' / (G^*)^{0.1}$	0
乾牽引力	$G'' / (G^*)^{1.8}$	0
冰牽引力	$1 / G^*$	-30
拐彎係數	G^*	60

實例 1-4

表 3 顯示可用於低燃料消耗客用輪胎外胎面之橡膠組合物配方。

五、發明說明(28)

表 3

矽石填入之外胎面組合物，phr.

苯乙烯-丁二烯橡膠 ¹	75
丁二烯橡膠 ²	25
強化碳黑	可變
矽石	可變
支撐矽烷偶合劑 ³	可變
加工油 ⁴	25
抗降解劑 ⁵	3.5
硬脂酸	2
硫	1.4
氧化鋅	2.5
促進劑 ⁶	3.7

¹Shell Cariflex[®] 1215, 蜆殼化學公司

²BR 1207, 固特異輪胎橡膠公司

³50% 雙(3-(三乙氧矽烷基)丙基)四硫化物: 50%
 N-330 強化碳黑

⁴Sundex[®] 8125, 太陽化學公司

⁵Wingstay[®] 100 抗氧化劑, 固特異輪胎橡膠公司, 2.0
 phr; Sunolite[®] 240, 威可化學公司; 1.5 phr。

⁶Santocure[®] NS 促進劑, 孟山多化學公司, 1.7 phr;
 DPG 促進劑, 孟山多化學公司; 2.0 phr。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

表 3 之成份依據 ASTM D 3182-87，以所述之次序及量混合而形成可熟化橡膠組合物，未使用偶合劑。實例 1 係使用 6.5 phr N-330 強化碳黑及 65 phr 之美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石，該矽石具有 223 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 15.8 毫微米之孔直徑，實例 2 係使用 6.5 phr N-330 強化碳黑及 65 phr 之美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石，該矽石具有 240 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 14.7 毫微米之孔直徑。對照組 1 係使用 6.5 phr N-330 強化碳黑及 65 phr N-100 強化碳黑但不使用矽石；對照組 2 係使用 6.5 phr N-330 強化碳黑及 65 phr 非晶形沈澱矽石（具有 150 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 32.4 毫微米之孔直徑）。各可熟化組合物形成模製試片並在 150℃ 熟化 20 分鐘。冷卻後，熟化組合物之樣品以表 1 所示方法測試各種物理性質，樣品之物理測試結果示於表 4。表 2 所示之動態分析及預測之輪胎性能程式之結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(30)

表 4
相關化合物物理性質

橡膠性質	實例		對照組	
	1	2	1	2
扭轉 N.m				
最小	14.08	13.72	4.14	8.16
最大	32.60	31.44	25.50	27.53
TS ₂ 焦化, 分鐘	1.36	1.40	1.96	2.85
T ₅₀ 熟化, 分鐘	3.50	3.74	3.29	6.21
T ₉₀ 熟化, 分鐘	34.41	35.74	4.98	24.61
蕭氏 A 硬度				
在 20℃	75	75	72	66
在 100℃	80	77	73	70
回彈, %				
在 23℃	41.2	44.4	44.2	43.2
在 100℃	61.0	63.0	66.6	63.2
破裂張力, MPa	20.7	21.4	22.8	19.3
破裂伸長度, %	865	818	502	831
模數, MPa				
在 20%	1.27	1.06	1.05	0.86
在 100%	1.66	1.53	2.69	1.27
在 300%	4.31	4.42	12.78	3.70
達馬提切割生長				
mm 在 36kc	12.1	8.5	失敗*	5.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

 *達 36kc 之前切割生長為 24.0 毫米時表示樣品失敗。

表 5

預測輪胎性能程式之分析結果

預測輪胎性質	實例		對照組	
	1	2	1	2
濕牽引力，無單位	5.74	5.08	6.84	4.57
乾牽引力，無單位	0.77	0.73	0.95	0.89
冰牽引力，(MPa) ⁻¹	1.49	1.26	1.02	1.53
滾動抗性，無單位	2.02	2.18	3.58	2.25
拐彎係數，MPa	0.83	0.72	0.52	0.51

表 5 之結果顯示使用美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石相對於強化碳黑可增加預測輪胎之冰牽引力，增加預測輪胎之拐彎係數，及降低預測輪胎之滾動抗性；且相對於非由美國專利第 5,094,829 號製得之非晶形沈澱矽石，可增加預測輪胎之濕牽引力及預測輪胎之拐彎係數。

表 3 之成份依據 ASTM D 3182-87 之方法，依所示次序及量混合而形成可熟化橡膠組合物。實例 3 使用 65 phr 強化補強非晶形沈澱矽石（其係依據美國專利第 5,094,829 號

五、發明說明(32)

製得且具有 223 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 15.8 毫微米之孔直徑) 及 13 phr 表 3 所示之支撐矽烷偶合劑; 實例 4 係使用 65 phr 強化補強非晶形沈澱矽石(依據美國專利第 5,094,829 號製得且具有 240 米²/克之 BET 氮表面積且在最大體積孔徑分佈函數為 14.7 毫微米之孔直徑) 及 13 phr 表 3 之支撐矽烷偶合劑。僅有實例 3 及 4 中存在之碳黑係以支撐矽烷偶合劑之一部份導入。對照組 1 使用 6.5 phr N-330 強化碳黑及 65 phr N-110 強化碳黑, 未使用矽石及前述之矽烷偶合劑; 對照組 3 係使用 6.5 phr N-330 強化碳黑, 65 phr 非晶形沈澱矽石(具有 150 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 32.4 毫微米之孔直徑) 及 13 phr 表 3 之支撐矽烷偶合劑。各可熟化組合物形成模製試片並在 150°C 熟化 20 分鐘, 冷卻後, 熟化組合物樣品以表 1 所示測試方法測試各種物理性質。樣品之物理測試結果示於表 6。表 2 所示之動態分析及預測輪胎性能程式之結果示於表 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(33)

表 6

相關化合物物理性質

橡膠性質	實例		對照組	
	3	4	1	3
扭轉 N.m				
最小	6.77	7.09	4.14	3.65
最大	29.74	28.85	25.50	32.80
TS ₂ 焦化, 分鐘	1.07	1.06	1.96	4.40
T ₅₀ 熟化, 分鐘	7.43	7.24	3.29	8.80
T ₈₀ 熟化, 分鐘	30.66	29.17	4.98	16.49
蕭氏 A 硬度				
在 20℃	72	70	72	72
在 100℃	75	75	73	73
回彈, %				
在 23℃	41.0	42.0	44.2	44.2
在 100℃	63.8	65.0	66.6	66.6
破裂強度, MPa	25.6	25.8	22.8	21.3
破裂伸長度, %	578	575	502	449
模數, MPa				
在 20%	1.15	1.11	1.05	1.09
在 100%	2.30	2.28	2.69	2.91
在 300%	9.05	9.31	12.78	12.65
達馬提切割生長				
mm 在 36kc	16.4	18.7	失敗*	15.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

 *達 36kc 前若切割生長為 24.0 毫米則樣品失敗。

表 7

預測輪胎性能程式之分析結果

預測輪胎性質	實例		對照組	
	3	4	1	3
濕牽引力，無單位	4.80	4.02	6.84	3.74
乾牽引力，無單位	0.96	1.20	0.95	1.03
冰牽引力，(MPa) ⁻¹	1.34	1.42	1.02	1.26
滾動抗性，無單位	2.13	1.97	3.58	2.08
拐彎係數，MPa	0.90	1.06	0.52	0.58

表 7 之結果顯示使用美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石可增加預測輪胎冰牽引力及預測輪胎拐彎係數。

表 4 及 6 之結果顯示使用強化補強非晶形沈澱矽石但不使用偶合劑者，可降低切割生長，其被視為有利之效果。

表 5 及 7 之結果顯示使用強化補強非晶形沈澱矽石但無偶合劑者可增加預測輪胎之濕牽引力，其被視為有利效果。

五、發明說明 (35)

實例 5 - 6

表 8 顯示可用於低燃料消耗客用輪胎外胎面之橡膠組合物配方。

表 8

強化碳黑填入之外胎面組合物，phr

苯乙烯 - 丁二烯橡膠 ¹	55
丁二烯橡膠 ²	25
天然橡膠 ³	20
強化碳黑	可變
矽石	可變
加工油 ⁴	25
抗降解劑 ⁵	3.5
硬脂酸	2
硫	1.4
氧化鋅	2.5
促進劑 ⁶	3.7

¹Shell Cariflex[®] 1215, 蜆殼化學公司

²BR 1207, 固特異輪胎橡膠公司

³CV-60

⁴Sundex[®] 8125, 太陽化學公司

⁵Wingstay[®] 100 抗氧化劑, 固特異輪胎橡膠公司, 2.0

五、發明說明(36)

phr; Sunolite[®] 240, 威可化學公司; 1.5 phr。

[®]Santocure NS 促進劑, 孟山多化學公司, 1.7 phr;

DPG 促進劑, 孟山多化學公司; 2.0 phr。

表 8 之成份依據 ASTM D 3182-87 之方法依所示次序及量混合, 而形成可熟化橡膠組合物。未使用偶合劑。實例 5 使用 65 phr 之美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石 (具有 223 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 15.8 毫微米之孔直徑); 實例 6 使用 65 phr 之美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石 (具有 259 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 12.0 毫微米之孔直徑)。實例 5 及 6 之組合物不含碳黑。對照組 4 係使用 65 phr N-220 強化碳黑且不使用矽石; 對照組 5 係使用 65 phr 非晶形沈澱矽石 (具有 150 米²/克之 BET 氮表面積及在最大體積孔徑分佈函數為 32.4 毫微米之孔直徑)。各可熟化組合物形成模製試片並在 150℃ 熟化 20 分鐘。冷卻後, 熟化組合物樣品以表 1 所示方法測試各種物理性質, 樣品物理測試結果示於表 9。表 2 所示之動態分析及預測輪胎性能程式之結果示於表 10。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (37)

表 9

相關化合物物理性質

橡膠性質	實例		對照組	
	5	6	4	5
扭轉 N.m				
最小	1.6	1.6	2.7	1.4
最大	18.6	18.8	16.2	16.9
TS ₀ 焦化，分鐘	1.6	1.6	1.2	1.4
T ₉₀ 熟化，分鐘	3.7	3.8	2.7	3.3
破裂強度，MPa	22.0	20.8	21.3	19.9
破裂伸長度，%	742	707	604	689
模數，MPa				
在 20%	0.87	0.90	0.86	0.82
在 300%	6.1	6.7	8.7	6.1
模製凹槽撕裂				
強度，kN/m	17.9	16.1	12.1	14.0
達馬提切割生長				
mm 在 36kc	12.6	12.0	22.6	15.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(38)

表 10

預測輪胎性能程式分析結果

預測輪胎性質	實例		對照組	
	5	6	4	5
濕牽引力，無單位	4.34	3.88	4.85	4.37
乾牽引力，無單位	1.45	1.61	1.10	1.18
冰牽引力，(MPa) ⁻¹	1.80	1.61	1.68	1.68
滾動抗性，無單位	3.10	2.88	3.49	3.32
拐彎係數，MPa	0.84	0.90	0.72	0.71

表 10 之結果顯示相對於強化碳黑，使用美國專利第 5,094,829 號製得之強化補強非晶形沈澱矽石可增加預測輪胎之乾牽引力及預測輪胎之拐彎係數，並減少預測輪胎之滾動抗性，並相對於非由美國專利第 5,094,829 號製得之矽石，其可增加預測輪胎之乾牽引力及預測輪胎之拐彎係數。

雖然本發明已參考其某些具體例之特定細節加以敘述但此等細節並非用以限制本發明之範圍，但包含於附屬之申請專利範圍中。

公告

206397

修正
中華民國85年8月

中文說明書修正

申請日期	84.03.08
案號	84102198
類別	CO8L-1/2 CO8L 1/2

A4
C4

206397

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	包含具有胎頂之胎胴體、及黏接至該胎胴體之該胎頂之熟化外胎面橡膠組合物之輪胎
	英 文	"TIRE COMPRISING A CARCASS HAVING A CROWN, AND CURED TREAD RUBBER COMPOSITION ADHERED TO SAID CROWN OF SAID CARCASS"
二、發明 人	姓 名	1 賴瑞·R·伊文斯 2 瓦特·H·華德爾 3 湯瑪斯·G·克利華克
	國 籍	美國
	住、居所	1 美國賓州珍妮特市佛萊路郵政信箱198號R.D#1 2 美國賓州匹茲堡市英帕拉大道5026號 3 美國賓州艾爾文市高景圓環2號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商片片堅工業公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕凡尼亞州畢士堡市片片堅廣場1號
	代 表 人 姓 名	海倫·安·巴里克

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

包含具有胎頂之胎胴體、及黏接至該胎胴體之該胎頂之熟化外胎面橡膠組合物之輪胎

一種包含具有胎頂之胎胴體、及黏接至該胎胴體之該胎頂之熟化外胎面橡膠組合物之輪胎，其中該熟化外胎面橡膠組合物包含：

- (a) 構成該熟化外胎面橡膠組合物 37 至 60 重量 % 之有機橡膠，有機橡膠包含天然橡膠，順 -1,4- 聚異戊間二烯，順 -1,4- 聚丁二烯，反 -1,4- 聚丁二烯，1,2-聚丁二烯，共 - (苯乙烯 - 丁二烯)，丙烯腈為主之橡膠組合物，異丁烯為主之橡膠組合物或其混合物；
- (b) 構成該熟化外胎面橡膠組合物 0 至 10 phr 之強化碳黑；及

英文發明摘要 (發明之名稱：

"TIRE COMPRISING A CARCASS HAVING A CROWN, AND CURED TREAD RUBBER COMPOSITION ADHERED TO SAID CROWN OF SAID CARCASS"

A tire comprising a carcass having a crown; and cured tread rubber composition adhered to said crown of said carcass, wherein said cured tread rubber composition comprises:

- (a) organic rubber constituting from 37 to 60 percent by weight of said cured tread rubber composition, organic rubber comprising natural rubber, cis-1,4-polyisoprene, cis-1,4-polybutadiene, trans-1,4-polybutadiene, 1,2-polybutadiene, co- (styrene-butadiene), acrylonitrile-based rubber composition, isobutylene-based rubber composition or a mixture thereof;
- (b) reinforcing carbon black constituting from 0 to 10 phr of said cured tread rubber composition; and

(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

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

- (c) 構成該熟化外胎面橡膠組合物 40 至 80 phr 之強化補強非晶形沈澱矽石，該強化補強非晶形沈澱矽石具有 200 至 340 米²/克之表面積，及在最大體積孔大小分佈函數下為 8 至 18 毫微米之孔直徑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱:)

- (c) reinforcing reinforced amorphous precipitated silica constituting from 40 to 80 phr of said cured tread rubber composition, said reinforcing reinforced amorphous precipitated silica having a surface area of from 200 to 340 m²/g and a pore diameter at the maximum of the volume pore size distribution function of from 8 to 18 nm.

六、申請專利範圍

1. 一種包含具有胎頂之胎胴體、及黏接至該胎胴體之該胎頂之熟化外胎面橡膠組合物之輪胎，其中該熟化外胎面橡膠組合物包含：
 - (a) 構成該熟化外胎面橡膠組合物之37至60重量%之有機橡膠，有機橡膠包含天然橡膠，順-1,4-聚異戊間二烯，順-1,4-聚丁二烯，反-1,4-聚丁二烯，1,2-聚丁二烯，共-(苯乙烯-丁二烯)，丙烯腈為主之橡膠組合物，異丁烯為主之橡膠組合物或其混合物；
 - (b) 構成該熟化外胎面橡膠組合物0至10 phr之強化碳黑；及
 - (c) 構成該熟化外胎面橡膠組合物40至80phr之強化補強非晶形沈澱矽石，該強化補強非晶形沈澱矽石具有200至340米²/克之表面積，及在最大體積孔大小分佈函數下為8至18毫微米之孔直徑。
2. 根據申請專利範圍第1項之輪胎，其中該強化補強非晶形沈澱矽石具有小於0.1毫微米之平均最終粒子大小。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之輪胎，其本質上不含偶合劑。
4. 根據申請專利範圍第3項之輪胎，其本質上不含矽烷偶合劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線