



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I625353 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：102138489

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 24 日

(51) Int. Cl. :	<i>C08L21/00</i> (2006.01)	<i>C08K3/04</i> (2006.01)
	<i>C08K9/04</i> (2006.01)	<i>C01B32/05</i> (2017.01)
	<i>C07C381/02</i> (2006.01)	<i>C07C309/51</i> (2006.01)
	<i>C07C229/60</i> (2006.01)	<i>C07C237/18</i> (2006.01)
	<i>C07C237/16</i> (2006.01)	<i>B29D30/04</i> (2006.01)
	<i>B29K21/00</i> (2006.01)	<i>B29L30/00</i> (2006.01)

(30) 優先權：2012/10/26 日本 2012-236349

(71) 申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72) 發明人：藤井遙平 FUJII, YOHEI (JP)；白谷比呂志 SHIRATANI, HIROSHI (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

TW I236493

TW 201111430A

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

碳黑

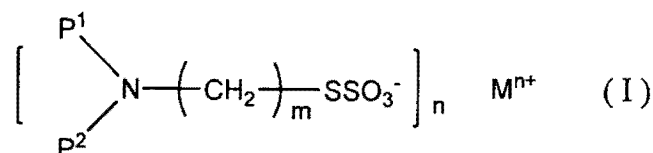
CARBON BLACK

(57) 摘要

本發明提供一種改質碳黑，包含碳黑、與選自於由式(I)表示之化合物及式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物；選自於由式(I)表示之化合物及式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之含量，相對於碳黑 100 重量份為 0.1~50 重量份。

A modified carbon black containing a carbon black and at least one compound selected from the group consisting of a compound shown in formula (I) and a compound shown in formula (II), wherein the content of at least one compound selected from the group consisting of a compound shown in formula (I) and a compound shown in formula (II) is 0.1~50 parts by weight relative to 100 parts by weight of the carbon black.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

碳黑

CARBON BLACK

## 【技術領域】

【0001】

本發明係關於碳黑等。

## 【先前技術】

【0002】

近年，因為環境保護的要求，提昇汽車的燃料效率(亦即低耗油化)被予以期待。並且，在汽車用輪胎的領域中，已知有藉由改善用於輪胎製造的硫化橡膠所具有之黏彈性特性，提昇汽車的燃料效率(參照非專利文獻 1)。

於專利文獻 1 揭示，以通式(I-1)表示之化合物在硫化橡膠的黏彈性特性的改善係為有效。



【0003】

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0004】

【專利文獻 1】日本特開 2012-126923 號

【非專利文獻】

【0005】

【非專利文獻 1】日本橡膠協會編之「橡膠技術入門」丸善股份有限公司、124 頁

## 【發明內容】

## 【發明所欲解決之問題】

【0006】

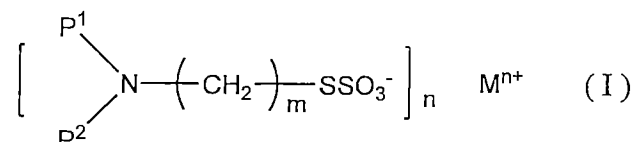
然而，正尋求進一步改善硫化橡膠的黏彈性特性。本發明之目的，係為提供進一步提昇硫化橡膠的黏彈性特性之改質碳黑及其製造之方法等。

## 【解決問題之方式】

【0007】

本發明，包含下述之發明。

[1] 一種改質碳黑，係包含碳黑、與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物；選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之含量相對於碳黑 100 重量份為 0.1~50 重量份；

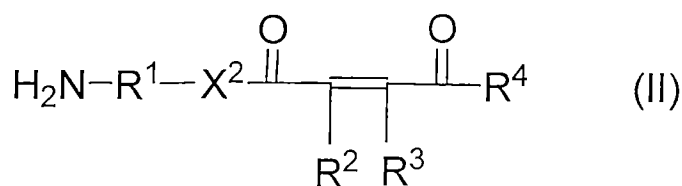


(式(I)中， $P^1$  及  $P^2$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，或者， $P^1$  與  $P^2$  互相鍵結表示碳數 2~6 之烷二基；

$m$  表示 2~9 之整數；

$M^{n+}$  表示  $H^+$  或  $n$  價之金屬陽離子；

$n$  表示 1~3 之整數)；



(式(II)中， $R^1$  表示亦可具有取代基之碳數 1~12 之烷二基，亦可具有取代基之碳數 3~12 之環烷二基，或  $^*-B^1-Ar-B^2-^*$  基；

\*表示鍵結手；

$B^1$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

$B^2$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

Ar 表示亦可具有取代基之碳數 6~12 之 2 價之芳香族烴基；

$R^2$  及  $R^3$  各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 6~12 之芳基、羥基或碳數 1~6 之烷氧基，或者  $R^2$  與  $R^3$  互相鍵結表示碳數

2~12 之烷二基；

$R^4$  表示羥基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 6~12 之芳氧基、碳數 7~15 之芳基烷氧基、碳數 0~12 之胺基或  $-O^-(Y^{n+})^{1/n}$ ； $Y^{n+}$  表示  $n$  價之陽離子； $n$  表示 1 或 2；

$X^2$  表示 -NH- 或 -O-。

[2] 如[1]記載之改質碳黑，其中，選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物係式(I)表示之化合物，氮元素含量係 0.01~10 重量%，硫元素含量係 0.04~13.5 重量%。

[3] 如[1]或[2]記載之改質碳黑，係藉由混合碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物而獲得。

[4] 如[1]至[3]中任一項記載之改質碳黑，係將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物在溶媒存在下進行混合，並從所獲得的混合物中取出固體物而獲得。

[5] 如[4]記載之改質碳黑，其中，溶媒係水。

[6] 如[1]至[5]中任一項記載之改質碳黑，其中，選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物，係式(I-1)表示之化合物。

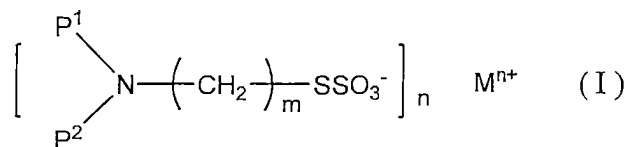


[7] 如[1]至[6]中任一項記載之改質碳黑，係為顆粒狀。

[8] 如[1]至[7]中任一項記載之改質碳黑，係藉由將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液進行混合並造粒後進行乾燥而獲得。

[9] 如[1]至[7]中任一項記載之改質碳黑，係藉由將碳黑與水進行混合並造粒後，添加選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液並進行乾燥而獲得。

[10] 一種改質碳黑之製造方法，係將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物進行混合；

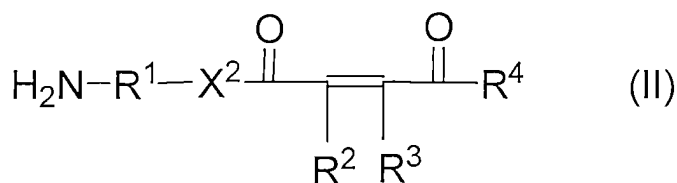


(式(I)中， $\text{P}^1$  及  $\text{P}^2$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，或者， $\text{P}^1$  與  $\text{P}^2$  互相鍵結表示碳數 2~6 之烷二基。

$m$  表示 2~9 之整數；

$\text{M}^{n+}$  表示  $\text{H}^+$  或  $n$  價之金屬陽離子；

$n$  表示 1~3 之整數)；



(式(II)中， $\text{R}^1$  表示亦可具有取代基之碳數 1~12 之烷二基，亦可具有取代基之碳數 3~12 之環烷二基、或<sup>\*</sup> $-\text{B}^1-\text{Ar}-\text{B}^2-$ 基；

\*表示鍵結手。

$\text{B}^1$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

$\text{B}^2$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

$\text{Ar}$  表示亦可具有取代基之碳數 6~12 之 2 價之芳香族烴基；

$\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 6~12 之芳基、羥基或碳數 1~6 之烷氧基，或者， $\text{R}^2$  與  $\text{R}^3$  互相鍵結表示碳數 2~12 之烷二基；

$\text{R}^4$  表示羥基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 6~12 之芳氧基、碳數 7~15 之芳基烷氧基、碳數 0~12 之胺基或 $-\text{O}(\text{Y}^{n+})^{1/n}$ ； $\text{Y}^{n+}$  表示  $n$  價之陽離子； $n$  表示 1 或 2；

$\text{X}^2$  表示 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{O}-$ 。

[11] 如[10]記載之改質碳黑之製造方法，係將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物在溶媒存在下進行混合，並從所獲得的混合物中取出固體物。

[12] 如[11]記載之改質碳黑之製造方法，其中，溶媒係水。

[13] 如[10]至[12]中任一項記載之改質碳黑之製造方法，係將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1

種的化合物之水溶液進行混合並造粒後進行乾燥。

[14] 如[10]至[12]中任一項記載之改質碳黑之製造方法，係以碳黑與水進行混合並造粒後，添加選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液並進行乾燥。

[15] 一種橡膠組成物，係將如[1]至[9]中任一項記載之改質碳黑與硫成分與硫化促進劑進行混練而獲得。

[16] 一種硫化橡膠，係將如[15]記載之橡膠組成物進行熱處理而獲得。

[17] 一種充氣輪胎，係將如[15]記載之橡膠組成物進行加工製造而獲得。

[18] 一種輪胎用帶束層(belt)，其包含以如[16]記載之硫化橡膠被覆的鋼簾線。

[19] 一種輪胎用胎體，其包含以如[16]記載之硫化橡膠被覆的胎體纖維簾線。

[20] 一種輪胎用側壁、輪胎用內襯、輪胎用頂胎面、輪胎用底胎面或充氣輪胎，包含如[16]記載之硫化橡膠。

#### 【圖式簡單說明】

無。

#### 【實施方式】

##### 【0008】

作為碳黑，可舉例以油爐法(oil furnace method)、氣爐法(gas furnace method)、乙炔法等公知之製造方法所製造之碳黑，具體而言，可舉例如：爐法碳黑(Furnace black)、槽法碳黑(Channel black)、乙炔法碳黑(acetylene black)等。碳黑也可仍以粉體進行使用，也能夠以乾式造粒法或濕式造粒法等實施造粒而使用。

##### 【0009】

作為碳黑，可利用市售品。作為市售品，可舉例如日本橡膠協會編之「橡膠工業便覽<第四版>」之 494 頁記載之 HAF(High Abrasion Furnace)、SAF(Super Abrasion Furnace)、ISAF(Intermediate SAF)、FEF(Fast Extrusion

Furnace)、MAF、GPF(General Purpose Furnace)、SRF(Semi-Reinforcing Furnace)等。

又，也可使用表面經氧化處理之碳黑、在碳黑的表面附著二氧化矽 0.1~50 質量%之碳黑等之表面處理碳黑。

#### 【0010】

碳黑之 CTAB(Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide)表面積通常係 20~400m<sup>2</sup>/g，氮吸附比表面積通常係 5~200m<sup>2</sup>/g，粒子徑通常係 10~500nm，氮元素含量通常係 0~1%，硫元素含量通常係 0.001~1%。

#### 【0011】

針對以式(I)表示之化合物(以下亦稱為化合物(I))進行說明。

作為碳數 1~6 之烷基，可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、庚基、己基等。作為 P<sup>1</sup> 與 P<sup>2</sup> 互相鍵結形成的碳數 2~6 之烷二基，可舉例如：伸乙基(二亞甲基)、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等。

P<sup>1</sup> 及 P<sup>2</sup> 宜為氫原子。

m 宜為 2~6，更佳為 3。

#### 【0012】

M<sup>n+</sup> 表示 H<sup>+</sup> 或 n 價之金屬陽離子，作為金屬陽離子可舉例如：鋰陽離子、鈉陽離子、鉀陽離子、銻陽離子等之鹼金屬之陽離子，鎂陽離子、鈣陽離子、鋇陽離子、鋇陽離子等之鹼土金屬之陽離子，錳陽離子、鐵陽離子、銅陽離子、鋅陽離子等。M<sup>n+</sup> 宜為 H<sup>+</sup>、鋰陽離子、鈉陽離子、鉀陽離子或銻陽離子，更佳為 H<sup>+</sup> 或鈉陽離子。

#### 【0013】

作為 S-(胺烷基)硫代硫酸，可舉例如：S-(胺基乙基)硫代硫酸、S-(胺基丙基)硫代硫酸、S-(胺基丁基)硫代硫酸、S-(胺基戊基)硫代硫酸、S-(胺基己基)硫代硫酸、S-(胺基庚基)硫代硫酸、S-(胺基辛基)硫代硫酸、S-(胺基壬基)硫代硫酸等。

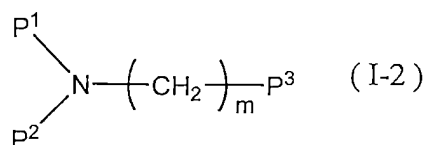
#### 【0014】

作為 S-(胺烷基)硫代硫酸鹽可舉例如：S-(胺基乙基)硫代硫酸鈉、S-(胺基丙基)硫代硫酸鈉、S-(胺基丁基)硫代硫酸鈉、S-(胺基戊基)硫代硫酸鈉、

S-(胺基己基)硫代硫酸鈉、S-(胺基庚基)硫代硫酸鈉、S-(胺基辛基)硫代硫酸鈉、S-(胺基壬基)硫代硫酸鈉，作為 S-(N,N-二烷基胺基烷基)硫代硫酸可舉例如：S-(N,N-二甲基胺基乙基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基丙基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基丁基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基戊基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基己基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基庚基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基辛基)硫代硫酸、S-(N,N-二甲基胺基壬基)硫代硫酸，作為 S-(N,N-二烷基胺基烷基)硫代硫酸鹽可舉例如：S-(N,N-二甲基胺基乙基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基丙基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基丁基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基戊基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基己基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基庚基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基辛基)硫代硫酸鈉、S-(N,N-二甲基胺基壬基)硫代硫酸鈉，作為 S-(N-單烷基胺基烷基)硫代硫酸可舉例如：S-(N-甲基胺基乙基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基丙基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基丁基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基戊基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基己基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基庚基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基辛基)硫代硫酸、S-(N-甲基胺基壬基)硫代硫酸，作為 S-(N-單烷基胺基烷基)硫代硫酸鹽可舉例如：S-(N-甲基胺基乙基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基丙基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基丁基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基戊基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基己基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基庚基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基辛基)硫代硫酸鈉、S-(N-甲基胺基壬基)硫代硫酸鈉等。

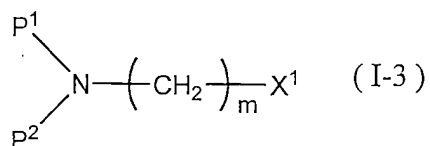
【0015】

化合物(I)，例如可藉由下述方式獲得：將以式(I-2)表示之化合物與鹵化氫進行反應獲得以式(I-3)表示之化合物之氫鹵酸鹽，且將所獲得之以(I-3)表示之化合物之氫鹵酸鹽與硫代硫酸之金屬鹽進行反應而獲得化合物(I)。以下，亦將以式(I-2)表示之化合物稱為化合物(I-2)，將以式(I-3)表示之化合物稱為化合物(I-3)。



(式(I-2)中，P<sup>3</sup> 表示羥基或碳數 1~8 之烷氧基。

P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup> 及 m 表示與前述同樣之意義)。

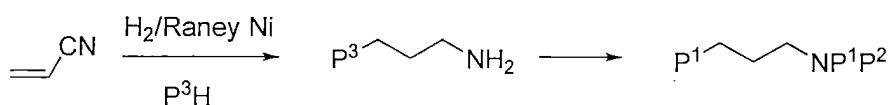


(式(I-3)中， $X^1$  表示鹵素原子。

$P^1$ 、 $P^2$  及  $m$  表示與前述同樣之意義)。

**【0016】**

作為製造化合物(I-2)之方法，可舉例如展示於下述圖式之方法。化合物(I-2)可藉由將丙烯腈於醇中，在氫環境下，使用雷尼鎳進行接觸還原，且其後可視須要進行 N-烷基化予以製造。



( $P^1$ 、 $P^2$  及  $P^3$  表示與前述同樣之意義)。

**【0017】**

作為  $P^3$  中之碳數 1~8 之烷氧基，可舉例如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基等，理想為甲氧基。

**【0018】**

作為化合物(I-2)較佳為 3-甲氧基丙基胺、3-乙氧基丙基胺、3-正丙氧基丙基胺、3-異丙氧基丙基胺、3-正丁氧基丙基胺、3-異丁氧基丙基胺、3-二級丁氧基丙基胺、3-三級丁氧基丙基胺、3-正戊氧基丙基胺、3-正己氧基丙基胺、3-正庚氧基丙基胺、3-正辛氧基丙基胺或 3-(2-乙基己氧基)丙基胺，更佳為 3-甲氧基丙基胺。

**【0019】**

作為化合物(I-2)的市售品有 3-羥基丙基胺(東京化成工業)、3-甲氧基丙基胺(東京化成工業)、3-乙氧基丙基胺(東京化成工業)、3-正丙氧基丙基胺(東京化成工業)、3-異丙氧基丙基胺(東京化成工業)、3-正丁氧基丙基胺(東京化成工業)、3-(2-乙基己氧基)丙基胺(東京化成工業)等。

**【0020】**

作為鹵化氫可舉例如：氟化氫、氯化氫、溴化氫、碘化氫，較佳為氯

化氫或溴化氫，更佳為氯化氫。

鹵化氫的使用量，相對於化合物(I-2)100 莫耳，通常為 200~1500 莫耳，較佳為 300~1000 莫耳，更佳為 300~900 莫耳。

化合物(I-2)與鹵化氫之反應，通常，在有機溶劑非存在下或對於反應為鈍性之溶劑存在下進行，理想為於有機溶劑非存在下進行。

#### 【0021】

化合物(I-2)與鹵化氫反應後，冷卻所獲得的混合物，並視須要進行過濾等之通常之分離操作，可藉此獲得化合物(I-3)之鹵化氫鹽。

#### 【0022】

$X^I$  表示鹵素原子。作為鹵素原子可舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氯原子或溴原子，更佳為氯原子。

#### 【0023】

作為化合物(I-3)可舉例如：2-氟乙基胺、2-氯乙基胺、2-溴乙基胺、2-碘乙基胺、3-氟丙基胺、3-氯丙基胺、3-溴丙基胺、3-碘丙基胺、4-氟丁基胺、4-氯丁基胺、4-正溴丁基胺、4-碘丁基胺、5-氟戊基胺、5-氯戊基胺、5-溴戊基胺、5-碘戊基胺、6-氯己基胺、7-氯庚基胺、8-氯辛基胺、9-氯壬基胺等。

作為與化合物(I-3)形成鹽之鹵化氫，可舉例如：氟化氫、氯化氫、溴化氫、碘化氫，較佳為氯化氫或溴化氫，更佳為氯化氫。

#### 【0024】

藉由使化合物(I-3)之鹵化氫鹽與硫代硫酸之金屬鹽進行反應，可獲得化合物(I)。化合物(I-3)之鹵化氫鹽與硫代硫酸之金屬鹽之反應，通常藉由下述方式實施：將化合物(I-3)之鹵化氫鹽溶解於溶媒，並藉由將所獲得的溶液與酸或鹼進行混合以調整 pH 後，添加硫代硫酸之金屬鹽，並進行加熱攪拌。

#### 【0025】

作為溶媒，若為對化合物(I-3)之鹵化氫鹽及硫代硫酸之金屬鹽為鈍性，又能夠溶解硫代硫酸之金屬鹽即可，不予限制，通常，使用碳數 1~4 之醇、水或碳數 1~4 之醇與水之混合溶媒等，較佳為水或碳數 1~4 之醇與水之混合溶媒，更佳為水。

溶媒之使用量，相對於化合物(I-3)之鹵化氫鹽 1 重量份，通常為 0.5~40

重量份，較佳為 1~20 重量份，更佳為 1.5~10 重量份。

**【0026】**

酸通常使用氫氟酸、溴酸、鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸等之無機酸，或醋酸、對甲苯磺酸等之有機酸。

鹼通常使用氫氧化鈉等鹼金屬之氫氧化物。

pH 通常調整至 pH1~7 之範圍，較佳為 pH2~5 之範圍，更佳為 pH2~3.5 之範圍。

**【0027】**

作為硫代硫酸之金屬鹽，通常，使用硫代硫酸鈉、硫代硫酸鉀、硫代硫酸鈣等，理想為硫代硫酸鈉。硫代硫酸之金屬鹽，也可為水合物。

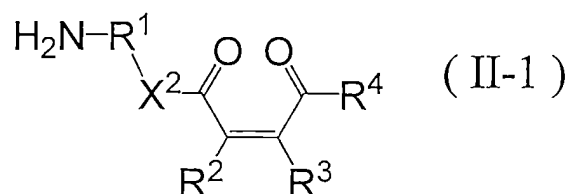
硫代硫酸之金屬鹽之使用量，相對於化合物(I-3)之鹵化氫鹽 100 莫耳，通常為 80~500 莫耳，較佳為 90~200 莫耳，更佳為 100~110 莫耳。

反應後，通常藉由晶析等之通常之單離操作可取出化合物(I)。

**【0028】**

針對以式(II)表示之化合物(以下亦稱為化合物(II)。)進行說明。

化合物(II)，宜為下述式(II-1)表示之化合物。



(式(II-1)中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及 X，與前述表示同樣之意義)。

**【0029】**

作為直鏈狀之碳數 1~12 之烷二基，可舉例如：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等。作為分枝狀之碳數 1~12 之烷二基，可舉例如：伸異丙基、伸異丁基、2-甲基三亞甲基、異伸戊基、異伸己基、異伸辛基、2-乙基伸己基、異伸癸基等。

**【0030】**

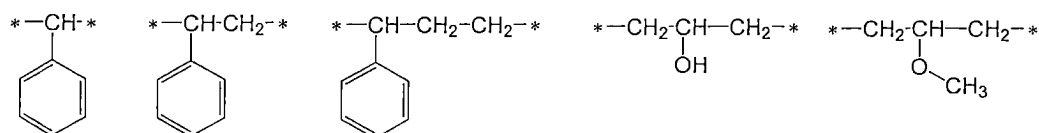
作為碳數 3~12 之環烷二基，可舉例如：伸環丙基、伸環戊基、伸環己基、甲基伸環己基、伸環十二基、三級丁基伸環己基等，理想為伸環戊基、伸環己基、甲基伸環己基或三級丁基伸環己基。

## 【0031】

作為碳數 1~12 之烷二基及碳數 3~12 之環烷二基之亦可具有之取代基可舉例如：碳數 1~4 之烷基、碳數 6~10 之芳基、碳數 1~4 之烷氧基、碳數 1~7 之醯基、碳數 3~4 之烷氧基羰基、碳數 7~11 之芳氧基羰基或碳數 2~7 之醯氧基等。作為碳數 1~4 之烷基可舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、三級丁基等，作為碳數 6~10 之芳基可舉例如：苯基、4-甲基苯基、萘基等，作為碳數 1~4 之烷氧基可舉例如：甲氧基、乙氧基、丁氧基等，作為碳數 1~7 之醯基可舉例如：乙醯基、苯甲醯基、甲醯基、三甲基乙醯基等，作為碳數 3~4 之烷氧基羰基可舉例如：甲氧基羰基、乙氧基羰基等，作為碳數 7~11 之芳氧基羰基可舉例如：乙醯氧基、苯甲醯氧基等。

## 【0032】

作為具有取代基之碳數 1~12 之烷二基，可舉例如下述之基。

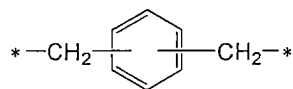


## 【0033】

作為  $B^1$  及  $B^2$  中之碳數 1~12 之烷二基，可舉例如與前述同樣者。

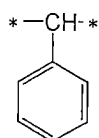
作為 Ar 中之碳數 6~12 之 2 價之芳香族烴基，可舉例如：伸苯基、伸萘基、伸聯苯基等。

作為  $R^1$  中之  $*-B^1-Ar-B^2-*$  基，可舉例如：伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、下列之基等。\*表示鍵結手。



含有於 Ar 之氫原子，也能夠以選自於由碳數 1~4 之烷基、碳數 1~4 之烷氧基、羥基、硝基、氰基、磺基、及鹵素原子構成之群組中 1 個以上的基進行取代。

作為  $R^1$  宜為碳數 2~12 之伸烷基、伸苯基或下列之基，更佳為伸苯基。



## 【0034】

$\text{H}_2\text{N}$ -係鍵結於以  $\text{R}^1$  表示之基的任意之位置。

作為以  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  表示之鹵素原子可舉例如：氟、氯、溴及碘。

作為以  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  表示之碳數 1~6 之烷基可舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、正己基等。

作為以  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  表示之碳數 6~12 之芳基可舉例如碳數 6~12 之單環式芳香族烴或縮合芳香族烴，理想為苯基、萘基、聯苯基。

作為以  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  表示之碳數 1~6 之烷氧基可舉例如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正環戊氧基、異環戊氧基、正己氧基等。

## 【0035】

$\text{R}^2$  與  $\text{R}^3$  互相鍵結形成之碳數 2~12 之烷二基的碳數宜為 3 或 4。

作為  $\text{R}^2$  與  $\text{R}^3$  互相鍵結形成之碳數 2~12 之烷二基可舉例如直鏈狀之烷二基，及分枝狀之烷二基。作為直鏈狀之烷二基可舉例如：伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等。作為分枝狀之烷二基可舉例如：伸丙基、伸異丙基、伸異丁基、2-甲基三亞甲基、異伸戊基、異伸己基、異伸辛基、2-乙基伸己基、異伸癸基等。

$\text{R}^2$  宜為氫原子， $\text{R}^3$  宜為氫原子或碳數 1~6 之烷基。更佳為  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為氫原子。

## 【0036】

作為以  $\text{R}^4$  表示之碳數 1~6 之烷氧基可舉例如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正環戊氧基、異環戊氧基、正己氧基等。

作為以  $\text{R}^4$  表示之碳數 6~12 之芳氧基，可舉例如於前述  $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  表示之碳數 6~12 之芳基上鍵結氧基(oxy group)而成之基，例如可列舉苯氧基、萘氧基、聯苯氧基等。

作為以  $\text{R}^4$  表示之碳數 7~15 之芳基烷氧基可舉例如：苯乙氧基、苄氧基、苯丙氧基等。

作為以  $\text{R}^4$  表示之碳數 0~12 之胺基可舉例如：甲胺基、乙胺基、苯胺

基、乙基甲胺基、二甲胺基、二乙胺基、甲基苯胺基、乙基苯胺基、二苯胺基等。

**【0037】**

$Y^{n+}$  表示能夠形成羧酸鹽之陽離子。

作為 Y 可舉例如鹼金屬、鹼土金屬、從周期表 IB、IIB 族之過渡元素選出之金屬，或胺等之有機鹼，例如可列舉：鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋅(Zn)、銅(Cu)、銀(Ag)、 $NH_4$ 、 $NH(C_2H_5)_3$ 、 $NH(C_2H_5)(i-C_3H_7)_2$  等。

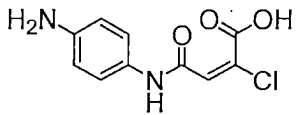
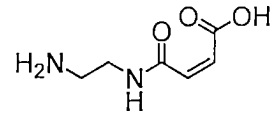
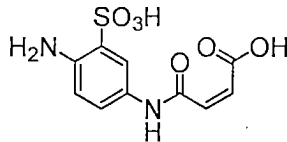
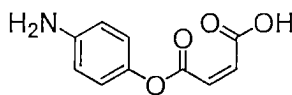
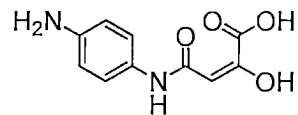
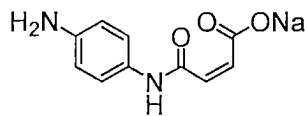
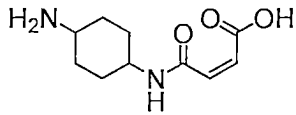
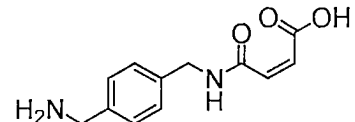
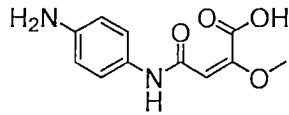
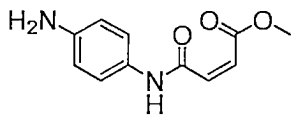
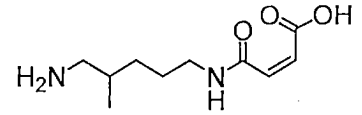
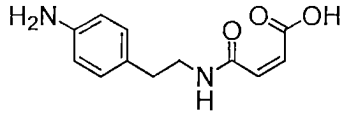
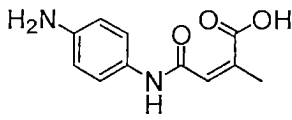
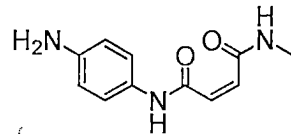
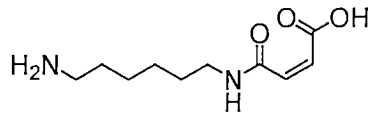
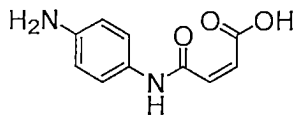
作為  $Y^{n+}$  可舉例如： $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $(NH_4)^+$ 、 $[NH(C_2H_5)_3]^+$ 、 $[NH(C_2H_5)(i-C_3H_7)_2]^+$  等。

**【0038】**

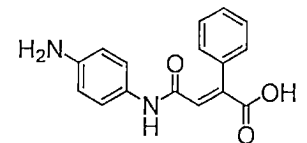
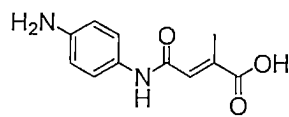
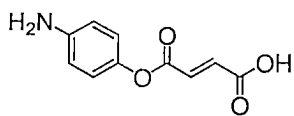
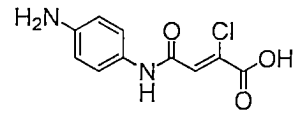
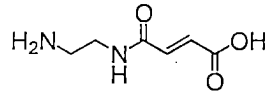
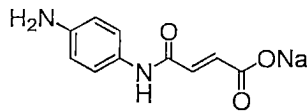
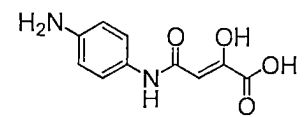
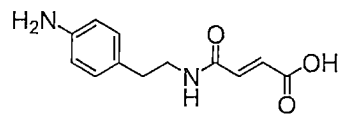
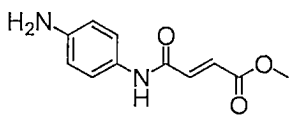
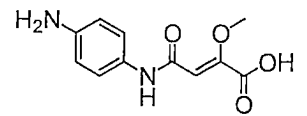
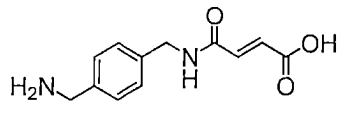
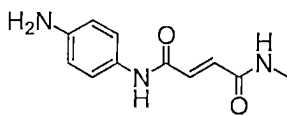
作為  $R^4$  宜為羥基或  $-O^-(Y^{n+})^{1/n}$ ，更佳為羥基或  $-O^-(Y^{n+})^{1/n}$  (Y 係鹼金屬)。

**【0039】**

下述展現化合物(II)之具體例。



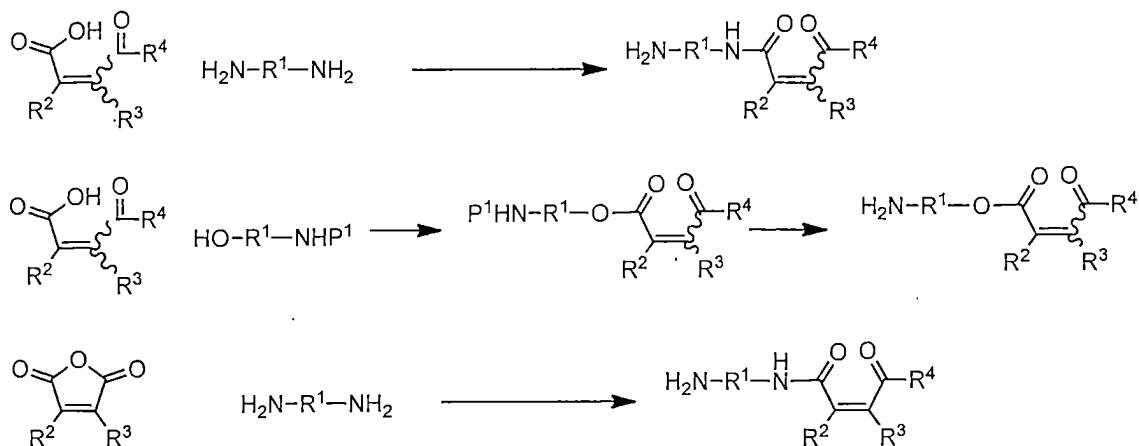
【0040】



【0041】

化合物(II)也可與甲醇或水形成溶劑合物。

化合物(II)，例如可藉由下列通式展示之方法製造。



(式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  與前述表示同樣之意義。

$P^1$  表示保護基。

波浪線表示碳-碳雙鍵與  $R^3$  及  $CO-R^4$  之鍵結，碳-碳雙鍵的結構表示 E 體、Z 體、或 E 體及 Z 體的混合。在此 E 體係指  $R^2$  與  $R^3$  相對於碳-碳雙鍵位在相反的一側的結構，Z 體係指  $R^2$  與  $R^3$  相對於碳-碳雙鍵為位在同樣側之結構)。

作為  $P^1$  表示之保護基可舉例如：三級丁氧基羰基等。

碳-碳雙鍵的結構為 Z 體時，可由馬來酸酐等之對應之酸酐製造。其後，藉由酯化反應、醯胺化反應或鹽形成反應，可製造所望之化合物。在前述之製造方法中，製造的方便上，使用保護基時，能夠以泛用之方法去除其保護基。

#### 【0042】

其次，針對本發明之改質碳黑進行說明。

改質碳黑，係指於碳黑表面，藉由靜電交互作用、氫鍵、分子間力等之化學性的交互作用而吸附了有機物之碳黑。

本發明之改質碳黑，含有碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物，通常可藉由混合碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物而獲得。混合係在溶媒存在下或溶媒非存在下進行，但以容易均勻地混合的觀點，宜為在溶媒存在下較佳。作為溶媒可舉例如：碳數 1~4 之醇、四氫呋喃、氯仿、N,N-二甲基甲醯胺、水、及該等之混合溶媒等，從經濟性與對環境的影響的觀點可舉出理想為水。通常，混合係在橡膠成分非存在下進行。若橡膠成分存在，

則會妨礙碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物之吸附故不甚理想。

#### 【0043】

本發明之改質碳黑之 CTAB(Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide)表面積通常係為  $20\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，若以可理想的作為輪胎胎面用橡膠組成物的成分的觀點，則宜為  $20\sim 250\text{m}^2/\text{g}$  較佳。

本發明之改質碳黑之氮吸附比表面積通常為  $5\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ，若以可理想的作為輪胎胎面用橡膠組成物的成分的觀點，則宜為  $20\sim 200\text{m}^2/\text{g}$  較佳。

本發明之改質碳黑之粒子徑通常為  $10\sim 500\text{nm}$ ，若以可理想的作為輪胎胎面用橡膠組成物的成分的觀點，則宜為  $10\sim 50\text{nm}$  較佳。

#### 【0044】

含有化合物(I)之改質碳黑的氮元素含量較改質前的碳黑的氮元素含量高，通常係  $0.01\sim 10$  重量%，硫元素含量較改質前的碳黑的硫元素含量高，通常係  $0.04\sim 13.5$  重量%。氮元素含量宜為  $0.01\sim 5$  重量%，較佳為  $0.1\sim 5$  重量%，更佳為  $0.11\sim 3$  重量%。硫元素含量宜為  $0.04\sim 6.75$  重量%，較佳為  $0.4\sim 6.75$  重量%，更佳為  $0.5\sim 3$  重量%。若在前述範圍內，則硫化橡膠的黏彈性有更為改善之傾向因此較佳。氮元素含量通常可藉由 CHN 自動分析裝置或微量氮碳分析裝置進行測定，較佳為藉由 NCH 定量裝置 SUMIGRAPH NCH-22F 型(住化分析中心製)進行測定。硫元素含量通常可藉由燒瓶燃燒離子層析裝置進行測定，較佳為藉由離子層析裝置 DX-AQ-1120(Dionex 公司製)進行測定。

含有化合物(II)之改質碳黑的氮元素含量較改質前的碳黑的氮元素含量高，通常係  $0.01\sim 10$  重量%，較佳為  $0.01\sim 5$  重量%，更佳為  $0.1\sim 5$  重量%，又更佳為  $0.11\sim 3$  重量%。若在前述範圍內，則硫化橡膠的黏彈性有更為改善之傾向因此較佳。氮元素含量可藉由與含有化合物(I)之改質碳黑的氮元素含量同樣的方法進行測定。

#### 【0045】

選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物之含量，相對於碳黑 100 重量份為  $0.1\sim 50$  重量份，較佳為  $0.1\sim 25$  重量份，更佳為  $0.5\sim 10$  重量份，又更佳為  $1.5\sim 5$  重量份。若在前述範圍內則硫化橡膠

的黏彈性有改善之傾向因此較佳。含量可從氮元素含量算出。

**【0046】**

碳黑與過量之選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物進行混合時，或，於改質碳黑的製造時未使用溶媒時，或即使使用溶媒卻未實施過濾操作而進行餾去時，有時會有改質碳黑與未吸附於碳黑之游離的選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物混雜的情形。此時，以水清洗該混雜物，並去除游離的選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物後測定氮元素含量，藉此可算出改質碳黑之氮元素含量及改質碳黑中之選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物之含量。

**【0047】**

作為在溶媒存在下進行混合之改質碳黑的製造方法可列舉下述之方法。

(1) 將碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與溶媒進行混合，並於混合後餾去溶媒之方法。

(2) 將碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與溶媒進行混合，並於混合後濾取固體物之方法。

(3) 將碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與溶媒進行混合，並於混合後濾取固體物，並進一步餾去含於固體之溶媒之方法。

**【0048】**

制碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與溶媒之混合順序不限，也可將選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物溶解或分散於溶媒後添加至碳黑，也可將選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物溶解或分散於溶媒後添加碳黑，將選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與碳黑進行混合後、添加溶媒進行混合亦可。通常使用將選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物溶解於溶媒後添加碳黑進行混合之方法。又，也可一次性的添加，也可逐次性的添加。

**【0049】**

碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物之混合比率，通常，選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物相對於碳黑 100 重量份為 0.1~100 重量份，理想為 0.1~50 重量份。

溶媒量，係為相對於碳黑 100 重量份通常為 0.1~1000 重量份，較佳為 1~500 重量份。

**【0050】**

作為碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與溶媒之混合方法，可舉例如藉由融解混練裝置{批次混練機(反應槽等)}、超音波均質機、高壓波均質機、加工均質機(Process homogenizer)、球磨機、珠磨機等按照前述之方法混合原料之方法等。

混合溫度通常為 5~400°C，較佳為 5~300°C，更佳為 5~250°C，特佳為超過 100°C 且 250°C 以下。

混合時間通常為 1 分鐘~24 小時，理想為 1 分鐘~12 小時。

進行混合也可在常壓條件下進行，也可在加壓條件下進行，也可在減壓條件下進行亦可。

餾去溶媒時的加熱溫度通常為 5~400°C，較佳為 5~300°C，更佳為 5~250°C。

餾去溶媒時的壓力通常為 0.01~1.0MPa，較佳為 0.02~0.09MPa。

**【0051】**

作為在溶媒非存在下進行混合之改質碳黑的製造方法，可舉出碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物進行混合之方法。

可將在溶媒存在下或溶媒非存在下進行混合獲得的改質碳黑藉由濕式造粒法或乾式造粒法等之記載於日本特開昭 52-130481、日本特公昭 54-20478、日本特開昭 63-83171 等之公知之方法進行造粒藉此獲得顆粒。

**【0052】**

本發明中之顆粒，係指粒子徑為 0.01~10mm 之粒子。顆粒之數量平均粒徑通常為 0.01~10mm，理想為 0.1~5mm。以改質碳黑的處理時的操作性

優異之觀點，若係 0.1~5mm 則為理想。

#### 【0053】

又，在濕式造粒法可將改質碳黑的製造與造粒以一個步驟進行。具體而言，將碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物與造粒用的水添加至濕式造粒機而供予至造粒步驟，藉此獲得改質碳黑之顆粒。在造粒步驟，包含混合階段、造粒階段、乾燥階段之一連串的階段。也可將選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物直接一次或逐次添加，也可溶解或分散至水而一次或逐次添加。理想為溶解至水且一次添加之方法。又，添加選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物的階段若為造粒步驟則無特別限制，但理想為在濕式造粒機內轉動碳黑之造粒階段，或在乾燥階段進行添加。

#### 【0054】

作為將選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物溶解至水之水溶液的濃度理想為 0.1~50 重量%。

碳黑與選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物之混合比率，通常，選自於由以化合物(I)及化合物(II)構成之群組中之至少 1 種的化合物相對於碳黑 100 重量份為 0.1~100 重量份，理想為 0.1~50 重量份。

進行混合也可在常壓條件下進行，也可在加壓條件下進行，也可在減壓條件下進行。

乾燥溫度通常為 5~400°C，理想為 50~350°C。

乾燥時間通常為 1 分鐘~24 小時，理想為 1 分鐘~12 小時。

#### 【0055】

其次針對本發明之改質碳黑或改質碳黑之顆粒與橡膠成分進行混練而獲得之橡膠組成物進行說明。首先針對本發明之改質碳黑或改質碳黑之顆粒與橡膠成分進行混練之步驟(A)進行說明。本發明之改質碳黑及改質碳黑之顆粒的使用量，相對於後述之橡膠成分 100 重量份，較佳為成爲 5~150 重量份之範圍。更佳為 5~75 重量份之範圍。

#### 【0056】

作為橡膠成分，可例示天然橡膠、環氧化天然橡膠、去蛋白天然橡膠 (Deproteinized natural rubber) 及其他之改性天然橡膠外，聚異戊二烯橡膠 (IR)、苯乙烯·丁二烯共聚合橡膠 (SBR)、聚丁二烯橡膠 (BR)、丙烯腈·丁二烯共聚合橡膠 (NBR)、異戊二烯·異丁烯共聚合橡膠 (IIR)、乙烯·丙烯·二烯共聚合橡膠 (EPDM)、鹵化丁基橡膠 (HR) 等之各種之合成橡膠，但宜為使用天然橡膠、苯乙烯·丁二烯共聚合橡膠、聚丁二烯橡膠等之高不飽和性橡膠。尤其理想為天然橡膠。又，併用天然橡膠與苯乙烯·丁二烯共聚合橡膠、併用天然橡膠與聚丁二烯橡膠等，構成數種之橡膠成分亦為有效。

#### 【0057】

作為天然橡膠可舉例如：RSS#1、RSS#3、TSR20、SIR20 等之級別的天然橡膠。作為環氧化天然橡膠，理想為環氧化度 10~60 莫耳%者，可例示如 Kumplan Guthrie Berhad 公司製之 ENR25 或 ENR50。作為去蛋白天然橡膠，理想為總含氮率 0.3 質量%以下之去蛋白天然橡膠。作為改性天然橡膠，可理想地使用含有預先使 4-乙炔吡啶、N,N-二烷基胺基丙烯酸乙酯 (例如 N,N-二乙基胺基丙烯酸乙酯)、2-羥基丙烯酸酯等與天然橡膠進行反應而含有極性基之改性天然橡膠。

#### 【0058】

作為 SBR 之例可舉例如記載於日本橡膠協會編之「橡膠工業便覽<第四版>」之 210~211 頁之乳化聚合 SBR 及溶液聚合 SBR。尤其作為胎面用橡膠組成物可理想地使用溶液聚合 SBR，尤佳為使用日本 ZEON 公司製造之「Nipol (註冊商標) NS116」等以 4,4'-雙-(二烷基胺基)二苯甲酮將分子末端進行改性所獲得之溶液聚合 SBR、JSR 公司製造之「SL574」等以鹵化錫化合物將分子末端進行改性所獲得之溶液聚合 SBR、旭化成公司製造之「E10」、「E15」等矽烷改性溶液聚合 SBR 之市售品、或以內醯胺化合物、醯胺化合物、脲系化合物、N,N-二烷基丙烯酸醯胺化合物、異氰酸酯化合物、醯亞胺化合物、具有烷氧基之矽烷化合物 (三烷氧基矽烷化合物等)、胺基矽烷化合物中之任一者單獨使用，或使用錫化合物與具有烷氧基之矽烷化合物、或烷基丙烯酸醯胺化合物與具有烷氧基之矽烷化合物等前述記載的不同之多數種化合物中的 2 種以上，分別將分子末端進行改性而獲得之於分子末端具有氮、錫、矽中之任一者或具有該等多數種之元素之溶液聚

合 SBR。又，聚合後於乳化聚合 SBR 及溶液聚合 SBR 中添加加工處理油或精油等油而得之油展(oil-extended)SBR，可較佳地用作胎面用橡膠組成物等。

#### 【0059】

作為 BR 之例可例示順式 1,4 鍵為 90%以上之高順式 BR 或順式鍵為 35%前後之低順式 BR 等之溶液聚合 BR，宜使用高乙烯基含量之低順式 BR。尤佳為使用日本 Zeon 製造之「Nipol(註冊商標)BR 1250H」等錫改性 BR，或將 4,4'-雙-(二烷基胺基)二苯甲酮、鹵化錫化合物、內醯胺化合物、醯胺化合物、脲系化合物、N,N-二烷基丙烯酸醯胺化合物、異氰酸酯化合物、醯亞胺化合物、具有烷氧基之矽烷化合物(三烷氧基矽烷化合物等)、胺基矽烷化合物中之任一者單獨使用，或使用錫化合物與具有烷氧基之矽烷化合物、或烷基丙烯酸醯胺化合物與具有烷氧基之矽烷化合物等前述記載的不同之多數種化合物 2 種以上而分別對分子末端進行改性而獲得於分子末端具有氮、錫、矽中之任一者或具有該等多數種元素之溶液聚合 BR。該等 BR 可理想地用作胎面用橡膠組成物或側壁用橡膠組成物，通常與 SBR 及/或天然橡膠之摻合物進行使用。摻合比率，在胎面用橡膠組成物中，相對於總橡膠質量，較佳為 SBR 及/或天然橡膠為 60~100 質量%、BR 為 0~40 質量%；在側壁用橡膠組成物中，相對於總橡膠質量，較佳為 SBR 及/或天然橡膠為 10~70 質量%、BR 為 90~30 質量%，更者相對於總橡膠質量，特佳為天然橡膠為 40~60 質量%、BR 為 60~40 質量%之摻合物。此情形時，改性 SBR 與非改性 SBR 之摻合物、或改性 BR 與非改性 BR 之摻合物亦較佳。

#### 【0060】

另外在本發明之改質碳黑或改質碳黑之顆粒與橡膠成分進行混練而獲得的橡膠組成物中，除了本發明之改質碳黑及改質碳黑之顆粒以外，也可含有其他之填充劑。作為填充劑，可例示：在橡膠領域通常使用之碳黑、二氧化矽、滑石、黏土、氫氧化鋁、氧化鈦等，較佳為碳黑及二氧化矽，更者尤佳為使用碳黑。作為碳黑，可列舉日本橡膠協會編之「橡膠工業便覽<第四版>」之 494 頁中所記載者，較佳為 HAF(High Abrasion Furnace)、SAF(Super Abrasion Furnace)、ISAF(Intermediate SAF)、FEF(Fast Extrusion

Furnace)、MAF、GPF(General Purpose Furnace)、SRF(Semi-Reinforcing Furnace)等之碳黑。關於輪胎胎面用橡膠組成物，可較佳地使用 CTAB(Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide)表面積 40~250m<sup>2</sup>/g、氮吸附比表面積 20~200m<sup>2</sup>/g、粒子徑 10~50nm 之碳黑，更佳為 CTAB 表面積 70~180m<sup>2</sup>/g 之碳黑，作為其例，有 ASTM 之標準中之 N110、N220、N234、N299、N326、N330、N330T、N339、N343、N351 等。又，亦可含有使 0.1~50 質量%之二氧化矽附著於碳黑表面之表面處理碳黑，更者，碳黑與二氧化矽之併用等，構成數種填充劑之情況亦為有效，在輪胎胎面用之橡膠組成物中較佳為僅使用碳黑或者使用碳黑與二氧化矽兩者。在胎體、側壁用橡膠組成物中可較佳地使用 CTAB 表面積 20~60m<sup>2</sup>/g、粒子徑 40~100nm 之碳黑，作為其例，為在 ASTM 之標準中之 N330、N339、N343、N351、N550、N568、N582、N630、N642、N660、N662、N754、N762 等。不限制該填充劑之使用量，但較佳為相對於橡膠成分 100 重量份，該填充劑為 1~50 重量份之範圍。

#### 【0061】

作為填充劑使用之二氧化矽，可例示 CTAB 比表面積 50~180m<sup>2</sup>/g 之二氧化矽，或氮吸附比表面積 50~300m<sup>2</sup>/g 之二氧化矽，可較佳地使用東曹·矽化工(股)公司製造之「AQ」、「AQ-N」、Degussa 公司製造之「Ultrasil(註冊商標)VN3」、「Ultrasil(註冊商標)360」、「Ultrasil(註冊商標)7000」、Rhodia 公司製造之「Zeosil(註冊商標)115GR」、「Zeosil(註冊商標)1115MP」、「Zeosil(註冊商標)1205MP」、「Zeosil(註冊商標)Z85MP」、日本 Silica 製造之「Nipsil(註冊商標)AQ」等之市售品。又，亦可較佳地使用：pH 為 6~8 之二氧化矽或含有 0.2~1.5 質量之%鈉的二氧化矽、正圓度為 1~1.3 之正球狀二氧化矽、二甲基矽酮油等之矽酮油或含有乙氧基矽烷基之有機矽化合物、經以乙醇或聚乙二醇等之醇進行表面處理之二氧化矽、摻合二種以上之具有不同的氮吸附比表面積之二氧化矽。

#### 【0062】

無特別限制填充劑之使用量。又通常作為填充劑使用二氧化矽時，宜為添加記載於國際公開第 2010/140704 號之具有可與二氧化矽鍵結之矽等元素或烷氧基矽烷等之官能基之化合物，較佳為雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)

四硫醚(Degussa 公司製造之「Si-69」)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Degussa 公司製造之「Si-75」)、3-[(硫代辛醯基)丙基]三乙氧基矽烷(3-(octanoylthio)propyl)triethoxysilane (General Silicon's Electronic 公司製造之「NXT SILANE」)。不特別限定該等之化合物之添加時期，但宜為與二氧化矽同時期摻合至橡膠中，摻合量相對於二氧化矽較佳為 2~10 質量%，更佳為 7~9 質量%。摻合時之摻合溫度較佳為 80~200°C，更佳為 110~180°C 之範圍。更者於使用二氧化矽作為填充劑時，除二氧化矽、具有可與二氧化矽鍵結之矽等元素或烷氧基矽烷等的官能基之化合物以外，亦較佳為摻合：乙醇、丁醇、辛醇等之一元醇，或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、季戊四醇、聚醚多元醇等之二元以上之醇，N-烷基胺、胺基酸、分子末端經羧基改性或胺改性之液狀聚丁二烯等。

#### 【0063】

作為氫氧化鋁，可例示氮吸附比表面積 5~250m<sup>2</sup>/g 之氫氧化鋁，或 DOP 給油量 50~100ml/100g 之氫氧化鋁。

#### 【0064】

其次，針對將在前述步驟(A)獲得之混練物與硫成分與硫化促進劑進行混練之步驟(B)進行說明。在本說明書中「未硫化橡膠組成物」，係指藉由本步驟而獲得之橡膠組成物。

#### 【0065】

作為硫成分可舉例如：粉末硫、沈澱硫、膠體硫、不溶性硫、及高分散性硫等。通常較佳為粉末硫，於用於帶束層用構件等硫量較多之輪胎構件之情形時，較佳為不溶性硫。再者，將前述硫成分定為包括化合物(I)及其金屬鹽及硫化促進劑者。硫成分之使用量相對於橡膠成分 100 重量份，較佳為 0.3~5 重量份之範圍內，更佳為 0.5~3 重量份之範圍內。

#### 【0066】

作為硫化促進劑之例可舉例如記載於橡膠工業便覽<第四版>(平成 6 年 1 月 20 日社團法人日本橡膠協會發行)之 412~413 頁之噻唑系硫化促進劑、亞磺醯胺系硫化促進劑、胍系硫化促進劑。

#### 【0067】

具體而言，可舉例如：N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(CBS)、N-三級

丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(BBS)、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(DCBS)、2-巰基苯并噻唑(MBT)、二苯并噻唑基二硫化物(MBTS)、二苯基胍(DPG)。又，亦可使用公知硫化劑之二硫化二嗎啉(morpholine disulfide)。作為填充劑使用碳黑時，較佳為將 N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(CBS)、N-三級丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(BBS)、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(DCBS)、二苯并噻唑基二硫化物(MBTS)中之任一者與二苯基胍(DPG)併用；於併用二氧化矽與碳黑作為填充劑時，較佳為將 N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(CBS)、N-三級丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(BBS)、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(DCBS)、二苯并噻唑基二硫化物(MBTS)中之任一者與二苯基胍(DPG)併用。再者，將硫化促進劑定為不包括化合物(I)者。

**【0068】**

硫與硫化促進劑之比率無特別限制，以質量比計較佳為硫/硫化促進劑=2/1~1/2 之範圍。又，在使主要為天然橡膠之橡膠構件的耐熱性提升的方法而言，使硫/硫化促進劑的比率為 1 以下之 EV 硫化，係可理想地使用在尤其須要提升耐熱性之用途。

**【0069】**

本發明之改質碳黑及改質碳黑之顆粒，亦可在步驟(B)進行摻合、混練，但較佳為在步驟(A)進行摻合、混練。混練時之摻合比率宜為改質碳黑相對於橡膠成分 100 重量份為成爲 0.1~10 重量份之範圍。更佳為 0.4~3 重量份之範圍。

**【0070】**

在步驟(A)進行改質碳黑或改質碳黑之顆粒之混練時之混練溫度，通常，較佳為混練結束時之混練物之溫度為 140°C~200°C 之範圍，更佳為 120°C~180°C 之範圍。在步驟(A)之混練通常伴隨著發熱。混練結束時之混練物之溫度若為 140°C 以上，則改質碳黑、與橡膠成分及填充劑之反應有良好地進行之傾向，若為 180°C 以下，則有抑制橡膠成分之劣化或凝膠化之傾向，有改善最後獲得的硫化橡膠的黏彈性特性的傾向。

**【0071】**

在步驟(B)進行改質碳黑之混練時的混練溫度，通常，較佳為混練結束

時之混練物之溫度為 60°C~120°C 之範圍。

**【0072】**

混練時間較佳為 1 分鐘~10 分鐘，更佳為 2 分鐘~7 分鐘之範圍。混練時間若為 1 分鐘以上，則填充劑分散至橡膠成分有變為良好之傾向，若為 10 分鐘以下，則有抑制橡膠成分之劣化或凝膠化之傾向，有改善最後獲得的硫化橡膠的黏彈性特性的傾向。

**【0073】**

亦可摻合、混練以往使用在橡膠領域之改善黏彈性特性之劑。作為該劑，可舉例如記載於國際公開第 2010/140704 號之化合物。

**【0074】**

其中尤以，N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-己二胺(住友化學公司製造之「Sumifine(註冊商標)1162」)、5-亞硝基-8-羥基喹啉(NQ-58)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚(Degussa 公司製造之「Si-69」)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Degussa 公司製造之「Si-75」)、1,6-雙(N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基)-己烷(Bayer 公司製造之「KA9188」)、六亞甲基二硫代硫酸二鈉鹽二水合物、1,3-雙(甲基順丁烯二醯亞胺甲基)苯(Flexsys 公司製造之「Perkalink900」)、田岡化學製造之「Tackirol(註冊商標)AP、V-200」等之烷基酚·氯化硫縮合物較佳。改善該等黏彈性特性之劑的使用量，宜為相對橡膠成分 100 重量份為 0.1~10 重量份之範圍內。

**【0075】**

又，較佳為摻合、混練氧化鋅或硬脂酸。氧化鋅之使用量，較佳為相對於橡膠成分 100 重量份為 1~15 重量份之範圍內，更佳為 3~8 重量份之範圍內。硬脂酸之使用量，較佳為相對於橡膠成分 100 重量份為 0.5~10 重量份之範圍內，更佳為 1~5 重量份之範圍內。

摻合氧化鋅時較佳為在步驟(A)進行摻合，摻合硫化促進劑時較佳為在步驟(B)進行摻合。

**【0076】**

亦可摻合、混練以往使用於橡膠領域之各種的調配劑。作為該調配劑，可舉例如：抗老化劑；油；硬脂酸等之脂肪酸類；日鐵化學(股)之香豆酮樹脂 NG4(軟化點 81~100°C)、神戶油化學工業(股)之加工處理樹脂 AC5(軟化

點 75°C)等之香豆酮·茛樹脂；萜樹脂、萜·酚樹脂、芳香族改性萜樹脂等之萜系樹脂；三菱瓦斯化學(股)「Nikanol(註冊商標)A70」(軟化點 70~90°C)等之松香衍生物；氫化松香衍生物；酚醛清漆型烷基酚系樹脂；可溶酚醛型烷基酚系樹脂；C5 系石油樹脂；液狀聚丁二烯。該等調配劑，可在步驟(A)及步驟(B)中之任一者進行摻合。

#### 【0077】

作為前述之油，可舉例如：加工處理油、植物油脂等。作為加工處理油可舉例如：石蠟系加工處理油，環烷系加工處理油，芳香族系加工處理油等。

#### 【0078】

作為前述之抗氧化劑可舉例如記載於日本橡膠協會編之「橡膠工業便覽<第四版>」之 436~443 頁者。其中尤其可理想地使用 N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基對苯二胺(6PPD)、苯胺與丙酮之反應產物(TMDQ)、聚(2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉)(松原產業公司製造之「Antioxidant FR」)、合成蠟(石蠟等)、植物性蠟。

#### 【0079】

亦可摻合、混練以往使用在橡膠領域之二硫化二嗎啉等之硫化劑。較佳為在步驟(B)摻合該等。

又，亦可摻合、混練塑解劑(peptizer)或延遲劑，進而亦可視須要摻合、混練通常的各種橡膠化學品或軟化劑等。

作為延遲劑，可例示：鄰苯二甲酸酐、苯甲酸、水楊酸、N-亞硝基二苯基胺、N-(環己硫基)-鄰苯二甲醯亞胺(CTP)、磺醯胺衍生物、二苯基脲、雙(十三烷基)季戊四醇-二亞磷酸酯等，較佳為使用 N-(環己硫基)-鄰苯二甲醯亞胺(CTP)。

延遲劑在步驟(A)進行摻合、混練亦可，但較佳為在步驟(B)進行摻合、混練。

該延遲劑的使用量無特別限制，但較佳為相對於橡膠成分 100 重量份為 0.01~1 重量份之範圍。特佳為 0.05~0.5 重量份。

#### 【0080】

其次，針對在步驟(B)所獲得的混練物進行熱處理之步驟(C)進行說明。

熱處理中之溫度較佳為 120~180°C 之範圍。熱處理通常在常壓或加壓下實施。

硫化橡膠之製造方法，通常，包含於將在步驟(B)獲得的混練物供予至步驟(C)的熱處理之前，將該混練物加工至特定狀態之步驟。本發明之硫化橡膠，包含將加工至該特定狀態之該混練物供予至在步驟(C)的熱處理而獲得之硫化橡膠。

#### 【0081】

在此，所謂將在步驟(B)獲得之混練物「加工至特定狀態之步驟」，係指例如可舉例如在輪胎之領域中，將該混練物，「被覆至鋼簾線之步驟」「被覆至胎體纖維簾線之步驟」「加工為胎面用構件之形狀之步驟」等。又，藉由該等之步驟分別獲得之帶束層、胎體、內襯、側壁、胎面(頂胎面或底胎面)等之各構件，通常，與其他的構件同時，藉由在輪胎之領域通常實施的方法，進一步成形為輪胎的形狀，亦即該混練物經過組裝至輪胎之步驟，而以含有該混練物之生輪胎的狀態供予至在步驟(C)的熱處理。該熱處理通常在加壓下實施。本發明之硫化橡膠，包含構成以如此方式獲得之輪胎之前述各構件之硫化橡膠。

#### 【0082】

作為適用於卡車或公共汽車、輕卡車、建設用車輛等之大型輪胎之胎面構件的理想的橡膠摻合中之橡膠成分，較佳為僅天然橡膠、或以天然橡膠作為主成分之 SBR 及/或 BR 與天然橡膠之摻合物。又，作為填充劑，較佳為使用僅碳黑或以二氧化矽作為主成分之二氧化矽與碳黑之摻合物。更佳為併用 N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-己二胺(住友化學公司製造之「Sumifine(註冊商標)1162」)、5-亞硝基-8-羥基喹啉(NQ-58)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚(Si-69)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Si-75)、1,6-雙(N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基)-己烷(Bayer 公司製造之「KA9188」)、六亞甲基二硫代硫酸二鈉鹽二水合物、1,3-雙(甲基順丁烯二醯亞胺甲基)苯(Flexsys 公司製造之「Perkalink900」)、田岡化學製造之「Tackirol(註冊商標)AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物等之黏彈性改善劑。

#### 【0083】

作為適用於小客車用之胎面構件的理想的橡膠摻合中之橡膠成分，較

佳為利用矽化合物對分子末端進行改性而得之溶液聚合 SBR 單獨 1 種，或以前述末端改性之溶液聚合 SBR 作為主成分之選自於由非改性之溶液聚合 SBR、乳化聚合 SBR、天然橡膠及 BR 所構成之群組中之至少 1 種橡膠與前述末端改性之溶液聚合 SBR 之摻合物。又，作為填充劑，較佳為使用將二氧化矽作為主成分之二氧化矽與碳黑之摻合物。更佳為併用 N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-己二胺(住友化學公司製造之「Sumifine(註冊商標)1162」)、5-亞硝基-8-羥基喹啉(NQ-58)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚(Si-69)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Si-75)、1,6-雙(N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基)-己烷(Bayer 公司製造之「KA9188」)、六亞甲基二硫代硫酸二鈉鹽二水合物、1,3-雙(甲基順丁烯二醯亞胺甲基)苯(Flexsys 公司製造之「Perkalink900」)、田岡化學製造之「Tackirol(註冊商標)AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物等之黏彈性改善劑。

#### 【0084】

作為用於側壁構件之理想的橡膠摻合中之橡膠成分，較佳為將 BR 作為主成分之選自於由非改性之溶液聚合 SBR、乳化聚合 SBR 及天然橡膠構成之群組中之至少 1 種橡膠與 BR 之摻合物。又，作為填充劑，較佳為使用僅碳黑或將碳黑作為主成分之二氧化矽與碳黑之摻合物。更佳為併用 N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-己二胺(住友化學公司製造之「Sumifine(註冊商標)1162」)、5-亞硝基-8-羥基喹啉(NQ-58)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚(Si-69)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Si-75)、1,6-雙(N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基)-己烷(Bayer 公司製造之「KA9188」)、六亞甲基二硫代硫酸二鈉鹽二水合物、1,3-雙(甲基順丁烯二醯亞胺甲基)苯(Flexsys 公司製造之「Perkalink900」)、田岡化學製造之「Tackirol(註冊商標)AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物等之黏彈性改善劑。

#### 【0085】

作為用於胎體、帶束層構件之理想的橡膠摻合中之橡膠成分，較佳為僅天然橡膠單獨或將天然橡膠作為主成分之 BR 與天然橡膠之摻合物。又，作為填充劑，較佳為使用僅碳黑或將碳黑作為主成分之與二氧化矽之摻合物。更佳為併用 N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-己二胺(住友化學公司製造之「Sumifine(註冊商標)1162」)、5-亞硝基-8-羥基喹啉(NQ-58)、雙(3-三乙

氧基矽烷基丙基)四硫醚(Si-69)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚(Si-75)、1,6-雙(N,N'-二苄基硫代胺甲醯基二硫基)-己烷(Bayer 公司製造之「KA9188」)、六亞甲基二硫代硫酸二鈉鹽二水合物、1,3-雙(甲基順丁烯二醯亞胺甲基)苯(Flexsys 公司製造之「Perkalink900」)、田岡化學製造之「Tackirol(註冊商標)AP、V-200」等烷基酚·氯化硫縮合物等之黏彈性改善劑。

#### 【0086】

安裝包含本發明之硫化橡膠之輪胎之汽車之燃料效率提升，可達成低耗油化。又，該硫化橡膠，不僅可作為上述輪胎用途，亦可作為發動機架、撐桿架、襯套、排氣管吊架等之汽車用抗振橡膠使用。該汽車用抗振橡膠，通常，可將在步驟(B)獲得之混練物加工為前述各汽車用抗振橡膠之形狀後，藉由供予至步驟(C)之熱處理而獲得。

#### 【實施例】

#### 【0087】

下述展現實施例更為詳細地說明本發明。例中之份及%，若無特別指明則為重量基準之意義。

#### 【0088】

在下述之實施例中，以下述方法實施物性測定。

<元素分析>

硫元素含量：Dionex 公司製之離子層析裝置 DX-AQ-1120

氮元素含量：住化分析中心製之 NCH 定量裝置 SUMIGRAPH NCH-22F 型

<黏彈性特性>

使用上島製作所股份有限公司製之黏彈性分析儀進行測定。

條件：溫度-5°C~80°C(升溫速度：2°C/分鐘)

初始變形 10%、動態變形 2.5%、頻率 10Hz

#### 【0089】

式(I)或式(II)表示之化合物相對於碳黑 100 份之含量由下述之式(III)算出。

含量=100×{(A-B)÷C}÷{100-(A-B)÷C} 式(III)

A：改質碳黑之氮元素含量(%)

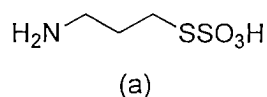
B：改質前之碳黑之氮元素含量(%)

C：以式(I)或式(II)表示之化合物之氮原子的重量分率

【0090】

<製造例 1(化合物(I)之製造)>

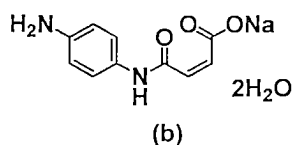
於經氮取代之反應容器放入 3-氯丙基胺鹽酸鹽 100 份(0.77mol)、水 180mL 及硫代硫酸鈉五水合物 200.4 份(0.81mol)，將所獲得之混合物在浴溫 70~80°C 攪拌 5 小時。將反應混合物放冷一晚，並濾取結晶後，以水、甲醇清洗。將所獲得的結晶在 50°C 乾燥 4 小時藉此獲得以下式表示之化合物 (a)。氮原子之重量分率：0.082，<sup>1</sup>H-NMR(270.05MHz,D<sub>2</sub>O)δ<sub>ppm</sub>：3.0-3.1(4H,m), 2.0-2.1(2H,m)



【0091】

<製造例 2(化合物(II)之製造)>

於氮環境下，放入 1,4-伸苯二胺 211.3g(1.95mol)與四氫呋喃 3900ml 至反應容器。在冰冷下對其滴加將馬來酸酐 127.2g(1.30mol)溶解至四氫呋喃 600ml 之溶液約 3.3 小時後，在室溫攪拌一晚。反應完成後，濾取析出之結晶並以四氫呋喃 280ml 清洗 2 次，並獲得黃橙色之粉末。於所獲得的黃橙色之粉末 259.2 g 添加水 520ml 並冷卻至 0~10°C，並滴加 5N 氫氧化鈉水溶液 237ml，其次滴加 1N 氫氧化鈉水溶液 6.5ml。其後，添加 2-丙醇 200ml 至在減壓下餾去溶媒所獲得的殘渣，並再度於減壓下餾去溶媒。添加四氫呋喃 800ml 至所獲得的黃褐色固體在室溫攪拌一晚，並濾取固體，並以四氫呋喃 100ml 清洗 4 次，並在 45°C 乾燥 5 小時，而獲得以下式表示之化合物 (b)。氮原子之重量分率：0.106，H<sup>1</sup>-NMR(270MHz,DMSO-d<sub>6</sub>)δ<sub>ppm</sub>：14.6(1H,s),7.3(2H,d,J=8.9Hz),6.5(2H,d,J=8.9Hz),6.1(1H,d,J=13.5Hz),5.6(1H,d,J=13.5Hz),4.8(2H,s),3.3(4H,s)。



**【0092】****<實施例 1(改質碳黑(1)之製造)>**

於三開口之茄型燒瓶安裝攪拌器、溫度計、回流冷卻管，並以氮氣取代燒瓶內。於其中添加水 278 份、HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」氮元素含量 0.1%、硫元素含量 0.4%)100 份、前述製造例 1 獲得的化合物(a)1.1 份並進行攪拌。於 50°C 加熱所獲得的混合物並攪拌 1 小時。將所獲得的混合物冷卻至室溫，濾取固體物，在 50°C 將獲得之固體物減壓乾燥而獲得改質碳黑(1)。改質碳黑(1)之元素分析結果展現如下。

硫元素含量：0.6%

氮元素含量：0.15%

化合物(a)相對於碳黑 100 份之含量：0.61 份

**【0093】****<實施例 2(改質碳黑(2)之製造)>**

於三開口之茄型燒瓶安裝攪拌器、溫度計、回流冷卻管，並以氮氣取代燒瓶內。於其中添加水 278 份、HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」氮元素含量 0.1%、硫元素含量 0.4%)100 份、前述製造例 1 所獲得的化合物(a)1.1 份並進行攪拌。以 100°C 加熱所獲得的混合物並攪拌 1 小時。將所獲得的混合物冷卻至室溫後，濾取固體物，在 50°C 將獲得之固體物減壓乾燥而獲得改質碳黑(2)。將改質碳黑(2)之元素分析結果展現如下。

硫元素含量：0.6%

氮元素含量：0.18%

化合物(a)相對於碳黑 100 份之含量：1.0 份

**【0094】****<實施例 3(改質碳黑(3)之製造)>**

於可分離燒瓶安裝攪拌器、溫度計、回流冷卻管並以氮氣取代燒瓶內。於此添加 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」氮元素含量 0.1%、硫元素含量 0.4%)100 份、前述製造例 1 獲得的化合物(a)2.2 份，並於 160°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得的混合物冷卻至室溫，而獲得改質碳黑(3)。將改質碳黑(3)之元素分析結果展現如下。

硫元素含量：0.9%

氮元素含量：0.25%

化合物(a)相對於碳黑 100 份之含量：1.9 份

**【0095】**

<實施例 4(改質碳黑(4)之製造)>

將在前述製造例 1 獲得的化合物(a)2.2 份於室溫溶解於水 11 份而得之溶液，利用噴霧方式噴霧至 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」氮元素含量 0.1%、硫元素含量 0.4%)100 份，於 200°C 加熱 30 分鐘。將所獲得的混合物冷卻至室溫，而獲得改質碳黑(4)。元素分析之結果，放入之化合物(a)的全部皆包含於改質碳黑(4)。

**【0096】**

<實施例 5(改質碳黑(5)之製造)>

除了以化合物(b)替代化合物(a)以外，與實施例 4 以同樣方式實施而獲得改質碳黑(5)。元素分析之結果，投入之化合物(b)的全部皆包含於改質碳黑(5)。

<實施例 6(改質碳黑(6)之製造)>

除了以化合物(b)替代化合物(a)使用以外，與實施例 1 以同樣方式實施而獲得改質碳黑(6)。

<實施例 7(改質碳黑(7)之製造)>

除了以化合物(b)替代化合物(a)使用以外，與實施例 2 以同樣方式實施而獲得改質碳黑(7)。

<實施例 8(改質碳黑(8)之製造)>

除了以化合物(b)替代化合物(a)使用以外，與實施例 3 以同樣方式實施而獲得改質碳黑(8)。

**【0097】**

<參考例 1(橡膠組成物之製造)>

<步驟 1>

使用班布里混合機(東洋精機製 600ml LABO PLASTOMILL)，將天然橡膠(RSS#1)100 份、HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份、硬脂酸 3 份、氧化鋅 5 份、抗氧化劑(N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基對苯二胺：商品名「Antigene(註冊商標)6C」住友化學股份有限公司製)1 份進行混

練摻合，而獲得橡膠組成物。本步驟 1，在放入各種成分後，以混合機轉數 50rpm 進行混練 5 分鐘予以實施，此時之橡膠溫度係 160~170°C。

**【0098】**

<步驟 2>

使用開放式輥壓機以 60~80°C 的溫度，將藉由步驟 1 獲得的橡膠組成物，與硫化促進劑(N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺)1 份及硫 2 份進行混練摻合，而獲得橡膠組成物。

**【0099】**

<參考例 2(硫化橡膠之製造)>

將在參考例 1 之步驟 2 獲得的橡膠組成物於 145°C 進行硫化處理，獲得硫化橡膠。

**【0100】**

<實施例 9(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 1 獲得的改質碳黑 45.5 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 10(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 9 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

**【0101】**

<實施例 11(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 2 獲得的改質碳黑 45.5 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 12(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 11 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

**【0102】**

<實施例 13(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 3 獲得的改質碳黑 46 份替代在參考例 1 中之

HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 14(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 13 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

【0103】

<實施例 15(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 4 獲得的改質碳黑 46 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 使用同樣的方式而獲得橡膠組成物。

<實施例 16(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 15 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

【0104】

<實施例 17(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 5 獲得的改質碳黑 46 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 18(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 17 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

【0105】

<實施例 19(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例獲得的改質碳黑 45.5 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣的方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 20(硫化橡膠之製造)>

將實施例 19 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，藉此獲得硫化橡膠。

【0106】

<實施例 21(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 7 獲得的改質碳黑 45.5 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 22(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 21 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理藉此獲得硫化橡膠。

【0107】

<實施例 23(橡膠組成物之製造)>

除了以前述實施例 8 獲得的改質碳黑 46 份替代在參考例 1 中之 HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份使用以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<實施例 24(硫化橡膠之製造)>

將在實施例 23 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理藉此獲得硫化橡膠。

【0108】

<比較例 1(橡膠組成物之製造)>

在參考例 1 之步驟 1 中，除了將天然橡膠(RSS#1)100 份、HAF(ASAHICARBON 公司製、商品名「旭#70」)45 份、硬脂酸 3 份、氧化鋅 5 份、抗老化劑(N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基對苯二胺：商品名「Antigene(註冊商標)6C」住友化學股份有限公司製)1 份、前述製造例 1 獲得的化合物(a)0.5 份進行混練摻合，而獲得橡膠組成物以外，與參考例 1 以同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

<比較例 2(硫化橡膠之製造)>

將在比較例 1 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

【0109】

<比較例 3(橡膠組成物之製造)>

在比較例 1 中，除了將在前述製造例 1 獲得的化合物(a)的使用量由 0.5 份變更爲 1 份以外，與比較例 1 同樣方式實施而獲得橡膠組成物。

## &lt;比較例 4(硫化橡膠之製造)&gt;

將在實施例 3 獲得的橡膠組成物以 145°C 進行硫化處理，而獲得硫化橡膠。

## 【0110】

針對在參考例 2、實施例 10、12、14、16、18、比較例 2 及比較例 4 獲得之硫化橡膠測定黏彈性特性(在 60°C 的  $\tan\delta$ )，求取以參考例 2 獲得之硫化橡膠作為基準之黏彈性特性的下降率。將結果展現於表 1。另，也可對在實施例 20、22、24 獲得之硫化橡膠測定黏彈性特性(在 60°C 的  $\tan\delta$ )。添加本發明之改質碳黑的硫化橡膠，相較添加未實施改質之泛用之碳黑的硫化橡膠，改善了黏彈性特性。

## 【0111】

下降率(%)=(在參考例 1 獲得之硫化橡膠的黏彈性特性-在實施例或比較例獲得之硫化橡膠的黏彈性特性)/在參考例 2 獲得之硫化橡膠的黏彈性特性×100

【表 1】

	化合物(a)		化合物(b)		下降率 (%)
	放入量*1	含量*2	放入量*1	含量*2	
實施例 10	1.1 份	0.6 份			19
實施例 12	1.1 份	1.0 份			16
比較例 2	1.1 份	-			15
實施例 14	2.2 份	1.9 份			25
實施例 16	2.2 份	全量			30
比較例 4	2.2 份	-			17
實施例 18			2.2 份	全量	17

\*1 相對於碳黑 100 份之放入量

\*2 相對於碳黑 100 份之含量

## 【0112】

## &lt;實施例 25&gt;

藉由利用在實施例 9 獲得的橡膠組成物被覆經實施黃銅鍍敷處理之鋼簾線，而獲得帶束層。使用所獲得的帶束層依照通常之製造方法，成形為

生輪胎，且將所獲得的生輪胎在硫化機中進行加熱加壓，藉此獲得硫化輪胎。

**【0113】**

<實施例 26>

將在實施例 9 獲得的橡膠組成物進行擠製加工，而獲得胎面用構件。使用所獲得的胎面用構件，依照通常之製造方法，成形為生輪胎，且將所獲得的生輪胎在硫化機中進行加熱加壓，藉此獲得硫化輪胎。

**【0114】**

<實施例 27>

將在實施例 9 獲得的橡膠組成物進行擠製加工，製備與胎體形狀對應之形狀之橡膠組成物並貼附於聚酯製之胎體纖維簾線之上下，藉此獲得胎體。使用所獲得的胎體，依照通常之製造方法，成形為生輪胎，且將所獲得的生輪胎在硫化機中進行加熱加壓，藉此獲得硫化輪胎。

**【0115】**

<實施例 28~30>

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 11 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

<實施例 31~33>

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 13 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

<實施例 34~36>

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 15 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

<實施例 37~39>

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 17 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

**<實施例 40~42>**

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 19 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

**<實施例 43~45>**

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 21 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

**<實施例 46~48>**

在實施例 25~27 中，除了以在實施例 23 獲得的橡膠組成物替代在實施例 9 獲得的橡膠組成物使用以外，與實施例 25~27 同樣方式實施，而獲得硫化輪胎。

**【產業上利用性】****【0116】**

根據本發明之改質碳黑，能夠更為提昇硫化橡膠之黏彈性特性。

**【符號說明】**

無。

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

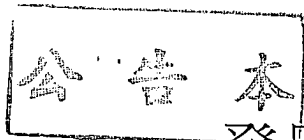
無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

無。



## 發明摘要

※ 申請案號：102 (38489)

※ 申請日：102. 10. 24

※ IPC 分類：

C08L21/00(2006.01)  
C08K3/04(2006.01)  
C08K9/04(2006.01)  
C01B31/02(2006.01)  
C07C381/02(2006.01)  
C07C309/51(2006.01)  
C07C229/60(2006.01)  
C07C237/16(2006.01)  
C07C237/18(2006.01)  
B29D30/04(2006.01)  
B29K21/00(2006.01)  
B29L30/00(2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

碳黑

CARBON BLACK

## 【中文】

本發明提供一種改質碳黑，包含碳黑、與選自於由式(I)表示之化合物及式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物；選自於由式(I)表示之化合物及式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之含量，相對於碳黑 100 重量份為 0.1~50 重量份。

## 【英文】

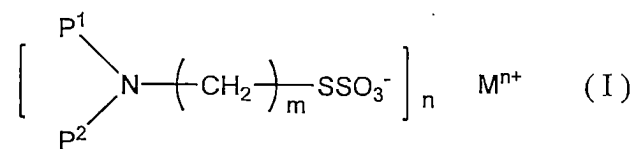
A modified carbon black containing a carbon black and at least one compound selected from the group consisting of a compound shown in formula (I) and a compound shown in formula (II), wherein the content of at least one compound selected from the group consisting of a compound shown in formula (I) and a compound shown in formula (II) is 0.1~50 parts by weight relative to 100 parts by weight of the carbon black.

**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

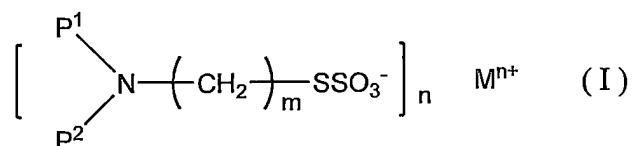


## 申請專利範圍

1. 一種改質碳黑，包含碳黑、與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物；

該改質碳黑係將該碳黑與該選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物在溶媒存在下進行混合，並從所獲得的混合物中取出固體物而獲得；

該選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之含量，相對於該碳黑 100 重量份為 0.1~50 重量份；

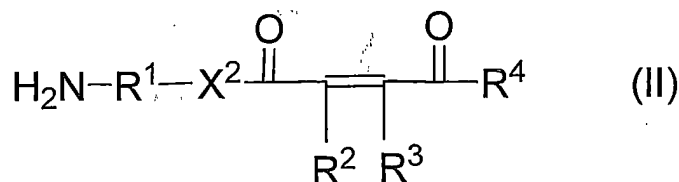


(式(I)中， $P^1$  及  $P^2$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，或者， $P^1$  與  $P^2$  互相鍵結表示碳數 2~6 之烷二基；

$m$  表示 2~9 之整數；

$M^{n+}$  表示  $H^+$  或  $n$  價之金屬陽離子；

$n$  表示 1~3 之整數)；



(式(II)中， $R^1$  表示亦可具有取代基之碳數 1~12 之烷二基，亦可具有取代基之碳數 3~12 之環烷二基，或<sup>\*</sup>- $B^1$ -Ar- $B^2$ -<sup>\*</sup>基；

<sup>\*</sup>表示鍵結手；

$B^1$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

$B^2$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

Ar 表示亦可具有取代基之碳數 6~12 之 2 價之芳香族烴基；

$R^2$  及  $R^3$  各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 6~12 之芳基、羥基或碳數 1~6 之烷氧基，或者  $R^2$  與  $R^3$  互相鍵結表示碳數 2~12 之烷二基；

$R^4$  表示羥基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 6~12 之芳氧基、碳數 7~15 之芳基烷氧基、碳數 0~12 之胺基或 $-O^-(Y^{n+})^{1/n}$ ； $Y^{n+}$  表示  $n$  價之陽離子； $n$

表示 1 或 2；

$X^2$  表示-NH-或-O-。

2. 如申請專利範圍第 1 項之改質碳黑，其中，選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物係以式(I)表示之化合物，該改質碳黑之氮元素含量係 0.01~10 重量%，硫元素含量係 0.04~13.5 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之改質碳黑，其中，溶媒係水。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之改質碳黑，其中，選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物，係為以式(I-1)表示之化合物；

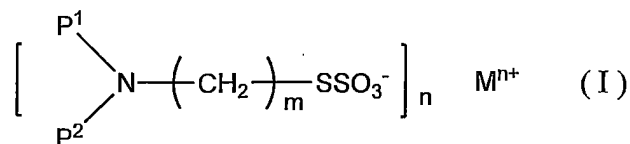


5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之改質碳黑，係為顆粒狀。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之改質碳黑，係藉由將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液進行混合並造粒後乾燥而獲得。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之改質碳黑，係將碳黑與水進行混合並造粒後，添加選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液並進行乾燥而獲得。

8. 一種改質碳黑之製造方法，係將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物在溶媒存在下進行混合，而從所獲得的混合物中取出固體物；

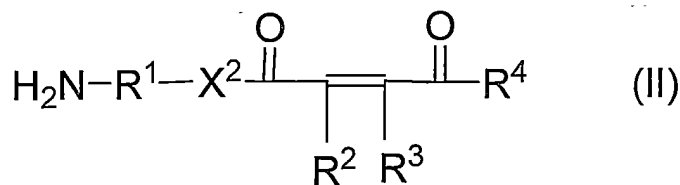


(式(I)中， $\text{P}^1$  及  $\text{P}^2$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，或者， $\text{P}^1$  與  $\text{P}^2$  互相鍵結表示碳數 2~6 之烷二基；

$m$  表示 2~9 之整數；

$\text{M}^{n+}$  表示  $\text{H}^+$  或  $n$  價之金屬陽離子；

$n$  表示 1~3 之整數)；



(式(II)中， $\text{R}^1$  表示亦可具有取代基之碳數 1~12 之烷二基，亦可具有取代基之碳數 3~12 之環烷二基，或<sup>\*</sup>- $\text{B}^1$ -Ar- $\text{B}^2$ -<sup>\*</sup>基；

\*表示鍵結手；

$\text{B}^1$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

$\text{B}^2$  表示單鍵或碳數 1~12 之烷二基；

Ar 表示亦可具有取代基之碳數 6~12 之 2 價之芳香族烴基；

$\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 6~12 之芳基、羥基或碳數 1~6 之烷氧基，或者， $\text{R}^2$  與  $\text{R}^3$  互相鍵結表示碳數 2~12 之烷二基；

$\text{R}^4$  表示羥基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 6~12 之芳氧基、碳數 7~15 之芳基烷氧基、碳數 0~12 之胺基或 $-\text{O}(\text{Y}^{n+})^{1/n}$ ； $\text{Y}^{n+}$ 表示 n 價之陽離子；n 表示 1 或 2；

$\text{X}^2$  表示-NH-或-O-。

9. 如申請專利範圍第 8 項之改質碳黑之製造方法，其中，溶媒係水。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之改質碳黑之製造方法，係將碳黑與選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液進行混合並造粒後進行乾燥。

11. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之改質碳黑之製造方法，係將碳黑與水進行混合並造粒後，添加選自於由以式(I)表示之化合物及以式(II)表示之化合物構成之群組中之至少 1 種的化合物之水溶液且進行乾燥。

12. 一種橡膠組成物，係將如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之改質碳黑與硫成分與硫化促進劑進行混練而獲得。

13. 一種硫化橡膠，係將如申請專利範圍第 12 項之橡膠組成物進行熱處理而獲得。

14. 一種充氣輪胎，係將如申請專利範圍第 12 項之橡膠組成物進行加工製造而獲得。

15. 一種輪胎用帶束層，其包含以如申請專利範圍第 13 項之硫化橡膠被覆的鋼簾線。
16. 一種輪胎用胎體，其包含以如申請專利範圍第 13 項之硫化橡膠被覆的胎體纖維簾線。
17. 一種輪胎用側壁、輪胎用內襯、輪胎用頂胎面、輪胎用底胎面，包含如申請專利範圍第 13 項之硫化橡膠。
18. 一種充氣輪胎，包含如申請專利範圍第 13 項之硫化橡膠。