



(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 I739835 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106116098

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : C01B33/193 (2006.01)

C08L21/00 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K9/00 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/16 日本

2016-097771

2016/11/16 日本

2016-223145

2016/11/22 日本

2016-226808

(71)申請人：日商播磨化成股份有限公司 (日本) HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED (JP)

日本

(72)發明人：扇剛士 OGI, TAKESHI (JP)；塚本達也 TSUKAMOTO, TATSUYA (JP)；中津亞紀 NAKATSU, AKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 104271658A

EP 2883901A1

KR 101409502B1

US 2014/0018479A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

輪胎用填料、輪胎用橡膠組成物、輪胎、輪胎用填料之製造方法及凝集抑制劑

(57)摘要

本發明的輪胎用填料，係含有：二氧化矽粒子、與抑制二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑；其中，凝集抑制劑係含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非銻皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

I739835

公告本
發明摘要

※ 申請案號：106116098

※ 申請日：106/05/16

※ I P C 分類：

C01B 33/193 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

輪胎用填料、輪胎用橡膠組成物、輪胎、輪胎用填料之製造方法
及凝集抑制劑

【中文】

本發明的輪胎用填料，係含有：二氧化矽粒子、與抑制二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑；其中，凝集抑制劑係含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

【英文】

【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】：

無

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)

輪胎用填料、輪胎用橡膠組成物、輪胎、輪胎用填料之製造方法及凝集抑制劑

【技術領域】

【0001】本發明係關於輪胎用填料、輪胎用橡膠組成物、輪胎、輪胎用填料之製造方法及凝集抑制劑，詳言之，係關於輪胎用填料、含有該輪胎用填料的輪胎用橡膠組成物、使用該輪胎用橡膠組成物獲得的輪胎、以及輪胎用填料之製造方法、暨該輪胎用填料之製造方法中所使用的凝集抑制劑。

【先前技術】

【0002】近年，針對車輛輪胎等，已知有從謀求降低滾動阻力、或低燃油消耗性、機械強度等各種物性提升的觀點，使含有二氧化矽粒子作為填料。

【0003】此種二氧化矽粒子通常係調配於車輛輪胎等的原料之橡膠組成物中。但是，二氧化矽粒子會有容易凝集、在橡膠組成物中容易引發分散不良等不良情況。所以，作為輪胎用填料要求分散性優異的二氧化矽粒子。

【0004】此種輪胎用填料具體係有提案例如：由矽酸鈉水溶液製備種子液，並由矽酸鈉水溶液製備進料液，藉由將種子液與進料液，在水溶性分子(乙二醇、聚乙二醇等)存在下，一起與酸進行混合而獲得的二氧化矽(例如參照下述專利文獻 1)。

【0005】再者，已知有例如在苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)等橡膠

成分中，添加碳黑、二氧化矽、具噁唑啉基之化合物、具碳二醯亞胺基之化合物、具氮丙啶基之化合物、具羥基之聚乙烯醇等，更具體係已知有在含羧基的 SBR(改質 SBR)中，添加碳黑、二氧化矽及聚乙烯醇，藉由施行混練而獲得橡膠組成物。又，已知利用此種橡膠組成物便可獲得機械強度優異的輪胎(例如參照下述專利文獻 2(比較例 7))。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本專利特開 2012-106912 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2010-168492 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】 另一方面，上述專利文獻 1 所記載方法較為煩雜，且會有所獲得二氧化矽的分散性不足之情況。所以，當將所獲得二氧化矽使用作為輪胎用填料時，會有低燃油消耗性嫌不足的情況。

【0008】 再者，上述專利文獻 2 所記載的橡膠組成物及輪胎，會有低燃油消耗性不足的不良情況。

【0009】 本發明目的在於提供：可簡易製造並能達低燃油消耗性提升的輪胎用填料、含有該輪胎用填料的輪胎用橡膠組成物、使用該輪胎用橡膠組成物獲得的輪胎、以及輪胎用填料之製造方法、暨在該輪胎用填料之製造方法中所使用的凝集抑制劑。

(解決問題之技術手段)

【0010】 第 1 發明[1]係一種輪胎用填料，其含有：二氧化矽粒

子、與抑制上述二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑；其中，上述凝集抑制劑係含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

【0011】第 1 發明[2]係一種輪胎用橡膠組成物，其含有：上述[1]所記載的輪胎用填料、及橡膠成分。

【0012】第 1 發明[3]係一種輪胎，其由上述[2]所記載的輪胎用橡膠組成物構成。

【0013】第 1 發明[4]係一種輪胎用填料之製造方法，其具備有：在由矽酸鈉水溶液獲得、且含有未經任何乾燥之二氧化矽的二氧化矽漿液中，添加凝集抑制劑的添加步驟；以及在上述添加步驟後，使上述二氧化矽漿液乾燥的乾燥步驟；其中，上述凝集抑制劑係含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

【0014】第 1 發明[5]係一種凝集抑制劑，其使用於上述[4]所記載的輪胎用填料之製造方法中，且含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

【0015】第 2 發明[6]係一種輪胎用填料，其含有：二氧化矽粒子、以及抑制上述二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑；其中，上述凝

集抑制劑係含有聚乙烯醇及/或其改質體。

【0016】第 2 發明[7]係如上述[6]所記載的輪胎用填料，其中，上述聚乙烯醇的皂化度係 80%以上。

【0017】第 2 發明[8]係如上述[6]或[7]所記載的輪胎用填料，其中，上述凝集抑制劑係含有聚乙烯醇的磷酸酯改質體。

【0018】第 2 發明[9]係如上述[6]~[8]中任一項所記載的輪胎用填料，其中，含有聚乙烯醇的磷酸酯改質體之鹽。

【0019】第 2 發明[10]係一種輪胎用橡膠組成物，其含有：上述[6]~[9]中任一項所記載的輪胎用填料、以及橡膠成分。

【0020】第 2 發明[11]係一種輪胎，其由上述[10]所記載的輪胎用橡膠組成物構成。

【0021】第 2 發明[12]係一種輪胎用填料之製造方法，其具備有：在由矽酸鈉水溶液獲得、且含有未經任何乾燥之二氧化矽的二氧化矽漿液中，添加凝集抑制劑的添加步驟；以及在上述添加步驟後，使上述二氧化矽漿液乾燥的乾燥步驟；其中，上述凝集抑制劑係含有聚乙烯醇及/或其改質體。

【0022】第 2 發明[13]係一種凝集抑制劑，其使用於上述[12]所記載的輪胎用填料之製造方法，且含有聚乙烯醇及/或其改質體。
(對照先前技術之功效)

【0023】本發明(第 1 發明與第 2 發明)的輪胎用填料，因為二氧化矽粒子係附著及/或被覆著特定凝集抑制劑，因而二氧化矽粒子的凝集受抑制。所以，本發明的輪胎用填料係分散性優異，能獲得低燃油消耗性優異的輪胎。

【0024】再者，本發明的輪胎用橡膠組成物及輪胎，因為含有

本發明的輪胎用填料，故低燃油消耗性優異。

【0025】再者，根據本發明輪胎用填料之製造方法、及在該輪胎用填料之製造方法中所使用的本發明凝集抑制劑，便可簡易地製造本發明的輪胎用填料。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0026】

<第 1 發明>

本發明的輪胎用填料係含有：二氧化矽粒子、以及抑制該二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑。

【0027】二氧化矽粒子係由二氧化矽(silica、 SiO_2)構成的一次粒子。

【0028】二氧化矽粒子容後詳述，例如將矽酸鈉水溶液利用硫酸等酸施行中和便可獲得。

【0029】二氧化矽粒子的體積平均一次粒徑(測定：穿透式電子顯微鏡)係例如 5nm 以上、較佳 20nm 以上，且例如 100nm 以下、較佳 50nm 以下。

【0030】再者，二氧化矽粒子的 BET 比表面積(根據 ISO5794/1 測定)，係例如 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上、較佳 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更佳 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上，且例如 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若 BET 表面積在上述範圍內，則輪胎用橡膠組成物(後述)便可充分地確保分散性。

【0031】該等二氧化矽粒子係可單獨使用，且亦可併用體積平均一次粒徑或 BET 表面積不同的二氧化矽粒子。

【0032】凝集抑制劑係含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

【0033】磷酸鹽及其衍生物係可舉例如：六偏磷酸鈉、焦磷酸鈉等縮合磷酸鹽；例如：磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、磷酸三鈉、亞磷酸氫二鈉、二磷酸二氫二鈉等磷酸鹽；例如：磷酸二丁酯等磷酸酯等等。

【0034】該等磷酸鹽及其衍生物係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0035】磷酸鹽及其衍生物從分散性的觀點，較佳係可舉例如縮合磷酸鹽、更佳係可舉例如六偏磷酸鈉、焦磷酸鈉。

【0036】胺醇係可舉例如：乙醇胺(單乙醇胺、2-胺基乙醇)、丙醇胺(單丙醇胺、3-胺基-1-丙醇)、1-胺基-2-丙醇、丁醇胺(單丁醇胺、4-胺基-1-丁醇)、2-胺基-1-丁醇、戊醇胺(單戊醇胺、5-胺基-1-戊醇)、己醇胺(單己醇胺、6-胺基-1-己醇)、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇等一級胺醇；例如：N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-正丙基乙醇胺、N-正丁基乙醇胺、N-第三丁基乙醇胺、N-戊基乙醇胺、N-己基乙醇胺、N-庚基乙醇胺、N-辛基乙醇胺、N-(β -胺乙基)乙醇胺、N-(β -胺乙基)丙醇胺、二乙醇胺、2-(異丙胺基)乙醇、2-(第三丁氧基羰基胺基)-1-乙醇、2-(第三丁胺基)乙醇等二級胺醇；例如：N-(β -胺乙基)異丙醇胺、N-(3-羥丙基)仲乙二胺等一級及二級胺醇；例如：N-甲基-N,N-二乙醇胺、N-乙基-N,N-二乙醇胺、N-正丁基-N,N-二乙醇胺、N-第三丁基-N,N-二乙醇胺、

N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二乙基丙醇胺、N,N-二乙基異丙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺(別名 2-(二丁胺基)乙醇)、2-[[2-(二甲胺基)乙基]甲胺基]乙醇、N-乙基-N-(2-羥乙基)亞硝胺、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羥乙基)雙(2-胺乙基)醚、2-[2-(二甲胺基)乙氧基]乙醇、2-(二異丙胺基)乙醇、三乙醇胺等三級胺醇等等。

【0037】該等胺醇係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0038】作為胺醇，從分散性的觀點，較佳係可舉例如一級胺醇、二級胺醇，更佳係可舉例如二級胺醇，特佳係可舉例如 N-(β -胺乙基)乙醇胺、N-正丁基乙醇胺、最佳係可舉例如 N-正丁基乙醇胺。

【0039】陽離子性界面活性劑係可舉例如：陽離子性界面活性劑單體、陽離子性界面活性劑聚合物等，從分散性的觀點，較佳係可舉例如陽離子性界面活性劑單體。陽離子性界面活性劑單體具體係可舉例如：二甲基二(十八烷基)氯化銨、四甲基氯化銨、烷基苯二甲基氯化銨、月桂基三甲基氯化銨、二硬脂基二甲基氯化銨、二長鏈烷基(碳數 4~20 之烷基)型氯化銨等。

【0040】該等陽離子界面活性劑係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0041】作為陽離子性界面活性劑，從分散性的觀點，較佳係可舉例如二長鏈烷基(碳數 4~20 之烷基)型氯化銨。

【0042】水溶性胺基矽烷係可舉例如：3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-胺丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(N-苯基)胺丙基三甲

氧基矽烷等。

【0043】再者，水溶性胺基矽烷亦可由市售物取得。此種市售物係可舉例如：A-1100(3-胺丙基三乙氧基矽烷)、A-1110(3-胺丙基三甲氧基矽烷)、A-1122 及 A-1120(N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷)、A-2120(N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷)、Y-9669(3-(N-苯基)胺丙基三甲氧基矽烷)(均係邁圖高新材料製)等。

【0044】該等水溶性胺基矽烷係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0045】作為水溶性胺基矽烷，從分散性的觀點，較佳係可舉例如 N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷。

【0046】含氮之雜環系化合物係可舉例如：1-羥乙基-2-甲基咪唑啉、1-羥乙基-2-丙基咪唑啉、1-羥乙基-2-庚基咪唑啉、1-羥乙基-2-壬基咪唑啉、1-羥乙基-2-十一烷基咪唑啉、1-羥丙基-2-甲基咪唑啉、1-羥丙基-2-丙基咪唑啉、1-羥丙基-2-庚基咪唑啉、1-羥丙基-2-壬基咪唑啉、1-羥丙基-2-十一烷基咪唑啉、1-羥丁基-2-十一烷基咪唑啉、松油脂肪酸咪唑啉等咪唑啉及其衍生物；例如：咪唑、4-乙胺基咪唑、2-巰基-1-甲基咪唑、1-甲基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑及其衍生物；例如：2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑啉甜菜鹼等咪唑啉甜菜鹼系化合物等等。

【0047】該等含氮之雜環系化合物係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0048】作為含氮之雜環系化合物，從分散性的觀點，較佳係可舉例如：咪唑啉衍生物、咪唑衍生物、咪唑啉甜菜鹼系化合物，

更佳係可舉例如：松油脂肪酸咪唑啉、2-乙基-4-甲基咪唑、2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑啉甜菜鹼。

【0049】非離子性界面活性劑(nonionic surfactant)係可舉例如：烷基烷醇胺、烷基烷醇醯胺等。

【0050】烷基烷醇胺係可舉例如具有聚氧乙烯基的烷基烷醇胺，具體係可舉例如：聚氧乙烯辛胺、聚氧乙烯癸胺、聚氧乙烯十二烷基胺、聚氧乙烯十二烷基胺、聚氧乙烯十四烷基胺、聚氧乙烯十六烷基胺、聚氧乙烯十八烷基胺(聚氧乙烯硬脂胺)、聚氧乙烯十八碳烯胺等。

【0051】該等烷基烷醇胺係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0052】作為烷基烷醇胺，從分散性的觀點，較佳係可舉例如烷基烷醇胺、更佳係可舉例如聚氧乙烯十八烷基胺(聚氧乙烯硬脂胺)。

【0053】烷基烷醇醯胺係可舉例如：辛酸單乙醇醯胺、辛酸單異丙醇醯胺、聚氧乙烯辛酸單乙醇醯胺、月桂酸單乙醇醯胺、月桂酸單異丙醇醯胺、硬脂酸單乙醇醯胺、油酸單乙醇醯胺、聚氧乙烯月桂酸單乙醇醯胺、椰子油脂肪酸-N-甲基乙醇醯胺等單烷醇醯胺；例如：辛酸二乙醇醯胺、辛酸二異丙醇醯胺、月桂酸二乙醇醯胺、聚氧乙烯月桂酸二乙醇醯胺、硬脂酸二乙醇醯胺、油酸二乙醇醯胺、聚氧乙烯油酸二乙醇醯胺等二烷醇醯胺等等。

【0054】該等烷基烷醇醯胺係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0055】烷基烷醇醯胺較佳係可舉例如：單烷醇醯胺、二烷醇醯胺，更佳係可舉例如：椰子油脂肪酸-N-甲基乙醇醯胺、月桂酸二乙醇醯胺等。

【0056】再者，非離子性界面活性劑中，聚氧乙烯的平均加成莫耳數係例如 1 以上、較佳 2 以上，且例如 40 以下、較佳 30 以下。

【0057】該等非離子性界面活性劑係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0058】作為非離子性界面活性劑，從分散性的觀點，較佳係可舉例如烷基醇胺。

【0059】三級胺化合物係可舉例如：三辛胺、三月桂胺、二甲基硬脂胺、二甲基癸胺、二甲基肉荳蔻胺、二月桂基單甲胺、二甲基十八烷基胺(二甲基硬脂胺)、二甲基十八碳烯胺、二甲基十六碳烯胺等。

【0060】該等三級胺化合物係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0061】三級胺化合物較佳係可舉例如二甲基十八烷基胺(二甲基硬脂胺)。

【0062】聚乙烯醇並無特別的限制，可舉例如皂化度 30~99 的聚乙烯醇、較佳係可舉例如皂化度 80~95 的聚乙烯醇。

【0063】非鋅皂係可舉例如：硬脂酸鋰、硬脂酸鎂、硬脂酸鈣、硬脂酸鋁、月桂酸鈣、月桂酸鋁、蓖麻油酸鈣、蓖麻油酸鋁、辛酸鈣等。

【0064】該等非鋅皂係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0065】飽和脂肪酸酯係可舉例如公知的飽和脂肪酸酯。

【0066】該等飽和脂肪酸酯係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0067】再者，飽和脂肪酸酯較佳係與上述非鋅皂混合而使用。

【0068】此情況，飽和脂肪酸酯與非鋅皂的混合比例並無特別

的限制，可配合目的與用途再行適當設定。

【0069】甘油脂肪酸酯係可舉例如：油酸單甘油酯、硬脂酸單甘油酯等。

【0070】該等甘油脂肪酸酯係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0071】凝集抑制劑較佳係由磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、聚乙烯醇、非鋅皂與飽和脂肪酸酯的混合物、或甘油脂肪酸酯中之任一種構成。

【0072】從分散性的觀點，凝集抑制劑更佳係由磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、或三級胺化合物中之任一種構成。

【0073】再者，更佳係由磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、或非離子性界面活性劑中之任一種構成。進而更佳係由磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、或含氮之雜環系化合物中之任一種構成。進而更佳係由磷酸鹽及其衍生物、胺醇、陽離子性界面活性劑、或水溶性胺基矽烷中之任一種構成。進而更佳係由磷酸鹽及其衍生物、胺醇、或陽離子性界面活性劑中之任一種構成。進而更佳係由磷酸鹽及其衍生物、或胺醇構成。最佳係由磷酸鹽及其衍生物構成。

【0074】再者，作為凝集抑制劑，從分散性的觀點，較佳係可舉例如具懸浮安定性的化合物(即懸浮安定劑)，此種化合物係可舉例如：磷酸鹽及其衍生物、聚乙烯醇。

【0075】再者，此種輪胎用填料係例如利用以下方法便可獲

得。

【0076】即，此種方法首先在二氧化矽漿液中添加上述凝集抑制劑(添加步驟)。

【0077】二氧化矽漿液係使用由矽酸鈉水溶液獲得，且含有未經任何乾燥之二氧化矽粒子(二氧化矽一次粒子)的二氧化矽漿液。此種二氧化矽漿液係例如在矽酸鈉水溶液中添加酸，藉由施行中和便可獲得。

【0078】矽酸鈉水溶液並無特別的限制，利用公知方法便可獲得。

【0079】矽酸鈉水溶液的濃度，依 SiO_2 基準計，係例如：1g/L 以上、較佳 5g/L 以上，且例如：250g/L 以下、較佳 100g/L 以下。

【0080】酸係可舉例如：鹽酸、磷酸、硫酸等無機酸；例如：醋酸、丙酸、苯甲酸等有機酸等等。該等係可單獨使用、或併用 2 種以上。酸較佳係可舉例如無機酸、更佳係硫酸。

【0081】酸的添加比例並無特別的限制，例如依經添加酸後的 pH 成為既定範圍的方式進行調整。具體而言，經添加酸後的 pH 係例如 2 以上、較佳 3 以上，且例如 7 以下、較佳 6.5 以下。

【0082】再者，添加方法並無特別的限制，可採行統括添加、亦可採行分批添加。

【0083】藉此獲得含有二氧化矽粒子的二氧化矽漿液。此處所謂「二氧化矽漿液」係將矽酸鈉水溶液施行中和而獲得者，表示直到施行下述乾燥步驟為止前的溶液。

【0084】再者，視需要在二氧化矽漿液中添加水，便可調整濃度。

【0085】 二氧化矽漿液的二氧化矽濃度(固形份濃度)係例如 1 質量%以上、較佳 5 質量%以上，且例如 30 質量%以下、較佳 25 質量%以下。

【0086】 凝集抑制劑的添加比例，依固形份基準計，例如相對於二氧化矽漿液中的二氧化矽粒子 100 質量份，為例如 0.1 質量份以上、較佳 0.2 質量份以上，且例如 50 質量份以下、較佳 10 質量份以下。

【0087】 再者，凝集抑制劑的添加方法並無特別的限制，可採行統括添加、亦可採行分批添加。

【0088】 若將凝集抑制劑添加於二氧化矽漿液中，在二氧化矽漿液中，凝集抑制劑會吸附於二氧化矽粒子的表面，結果二氧化矽粒子(一次粒子)便附著及/或被覆著凝集抑制劑。藉此，二氧化矽粒子的凝集便受抑制。即，凝集抑制劑發揮分散劑的作用。此種凝集抑制劑係包含於本發明中。

【0089】 其次，該方法係在上述添加步驟之後，再將二氧化矽漿液施行乾燥(乾燥步驟)。

【0090】 乾燥方法並無特別的限制，係可舉例如：真空乾燥法、真空攪拌乾燥法、噴霧乾燥法等，較佳係可舉例如噴霧乾燥法。

【0091】 噴霧乾燥法的乾燥條件係例如噴霧乾燥機的入口溫度為例如 100℃ 以上、較佳 200℃ 以上，且例如 1000℃ 以下、較佳 720℃ 以下。又，出口溫度為例如 50℃ 以上、較佳 90℃ 以上，且例如 700℃ 以下、較佳 250℃ 以下。

【0092】 再者，藉此可獲得含有二氧化矽粒子與凝集抑制劑的輪胎用填料。

【0093】根據上述輪胎用填料之製造方法、以及該輪胎用填料之製造方法中所使用的凝集抑制劑，便可簡易地製造輪胎用填料。

【0094】更具體而言，例如若在凝集抑制劑添加前，便使二氧化矽粒子乾燥，則會有二氧化矽粒子凝集而形成二次粒子的情況。此情況下，即便使所獲得二氧化矽的二次粒子再度進行水分散，再於所獲得二氧化矽漿液中添加上述凝集抑制劑，在二氧化矽的一次粒子表面上仍不會吸附凝集抑制劑，而是在二氧化矽的二次粒子表面上吸附凝集抑制劑。結果，所獲得二氧化矽粒子(二次粒子)相較於在二氧化矽的一次粒子表面上吸附凝集抑制劑的情況下，呈現較差的分散性。

【0095】另一方面，上述方法係在含有未經任何乾燥之二氧化矽粒子的二氧化矽漿液中添加凝集抑制劑。所以，在二氧化矽的一次粒子表面上吸附著凝集抑制劑，二氧化矽的一次粒子附著及/或被覆著凝集抑制劑。即，凝集抑制劑係依附著於二氧化矽粒子表面全體、或二氧化矽粒子表面之一部分的方式，填充配置於複數二氧化矽粒子之間。結果，上述方法可簡易地製造分散性優異的上述輪胎用填料。

【0096】再者，此種輪胎用填料，如上述，因為二氧化矽粒子附著及/或被覆特定的凝集抑制劑，所以二氧化矽粒子的凝集受抑制。故，輪胎用填料的分散性優異，可獲得低燃油消耗性優異的輪胎(後述)。

【0097】即，輪胎用填料係使用於輪胎用橡膠組成物及輪胎之製造。

【0098】更具體而言，本發明的輪胎用橡膠組成物係含有上述

輪胎用填料與橡膠成分。

【0099】橡膠成分並無特別的限制，可舉例如二烯系橡膠。

【0100】二烯系橡膠並無特別的限制，可舉例如：天然橡膠(NR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)、異戊二烯橡膠(IR)、丁基橡膠(IIR)、丙烯腈-丁二烯橡膠(NBR)、三元乙丙橡膠(EPDM)、氯丁二烯橡膠(CR)等。

【0101】該等橡膠成分係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0102】從達到所獲得成形物的強度或耐磨損性提升之觀點，橡膠成分較佳係可舉例如：天然橡膠(NR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)，更佳係可舉例如併用苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與丁二烯橡膠(BR)。

【0103】併用苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與丁二烯橡膠(BR)的情況，該等的併用比例係相對於苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與丁二烯橡膠(BR)總量 100 質量份，苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)為例如 40 質量份以上、較佳 60 質量份以上，且例如 95 質量份以下、較佳 85 質量份以下。又，丁二烯橡膠(BR)為例如 5 質量份以上、較佳 15 質量份以上，且例如 60 質量份以下、較佳 40 質量份以下。

【0104】若苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與丁二烯橡膠(BR)的併用比例在上述範圍內，便可達到所獲得成形物的強度或耐磨損性提升。

【0105】輪胎用橡膠組成物中，輪胎用填料與橡膠成分的調配比例係配合目的與用途再行適當設定，例如輪胎用填料相對於橡膠成分 100 質量份，為例如 1 質量份以上、較佳 10 質量份以上，且例如 140 質量份以下、較佳 120 質量份以下。

【0106】再者，輪胎用橡膠組成物可含有其他的填料(上述輪胎用填料除外的填料)。

【0107】其他的填料係可舉例如：碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸及其鹽類、黏土、滑石、雲母粉、膨潤土、氧化鋁、矽酸鋁、乙炔黑、鋁粉等無機填料；例如：軟木等有機填料等等。該等係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0108】調配其他填料的情況，其調配比例係配合目的與用途再行適當設定，例如相對於橡膠成分 100 質量份，其他的填料為例如 1 質量份以上、較佳 10 質量份以上，且例如 140 質量份以下、較佳 120 質量份以下。

【0109】再者，輪胎用橡膠組成物較佳係含有硫化劑。

【0110】硫化劑係可舉例如硫。

【0111】硫並無特別的限制，可舉例如：粉末硫、沉澱硫、膠態硫、不溶性硫、高分散性硫等。

【0112】該等硫化劑係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0113】硫化劑的調配比例相對於橡膠成分 100 質量份，為例如 0.5 質量份以上、較佳 1 質量份以上，且例如 5 質量份以下、較佳 3 質量份以下。

【0114】再者，輪胎用橡膠組成物較佳係含有硫化促進劑。

【0115】硫化促進劑係可舉例如：氧化鋅、硬脂酸等，以及例如：亞磺醯胺系硫化促進劑[N-第三丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(TBBS)、N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(CBS)、N,N-二環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺(DCBS)、N,N-二異丙基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺等]、胍系硫化促進劑[二苯胍(DPG)、二鄰三胍、三苯胍、鄰甲苯

基雙胍、鄰苯二甲酸二苯胍等]等等。

【0116】該等硫化促進劑係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0117】硫化促進劑的調配比例係配合目的與用途再行適當設定。

【0118】再者，在此種輪胎用橡膠組成物中，視需要亦可依適當比例調配例如：抗劣化劑(例如：抗臭氧劣化劑、抗熱劣化劑、抗氧化劣化劑)、抗龜裂劑、矽烷偶合劑、硫化促進劑、以及硫化助劑、硫化延遲劑、硫化活化劑、可塑劑、軟化劑[處理蒸餾芳香族系餾出物(TDAE)等]、抗劣化劑等公知的各種添加劑。

【0119】再者，該等添加劑係例如可預先調配於上述各成分之至少任一者中，又亦可在該等混合時便同時調配。

【0120】再者，輪胎用橡膠組成物係藉由將上述各成分予以混合便可獲得。

【0121】混合方法並無特別的限制，可使用例如：滾筒、班布瑞混合機、捏和機等公知的橡膠用混練機械。又，混合條件並無特別的限制，可配合所使用的裝置等再行適當設定。

【0122】再者，因為此種輪胎用橡膠組成物係含有上述輪胎用填料，因而可獲得低燃油消耗性優異的輪胎。

【0123】再者，上述輪胎用橡膠組成物係頗適用於低燃油消耗性車輛的輪胎製造。

【0124】使用上述輪胎用橡膠組成物進行輪胎製造的方法，並無特別的限制，可採用公知的硫化成形法。

【0125】即，例如將輪胎用橡膠組成物依未硫化狀態，合致於輪胎形狀施行擠出加工，並在輪胎成形機上貼合其他的輪胎構件

(例如：側壁部、胎肩部、胎唇部、內襯等構件)，而形成未硫化輪胎。接著，將該未硫化輪胎在硫化機中施行加熱加壓而硫化。

【0126】再者，依此所獲得的輪胎因為含有上述輪胎用填料，因而低燃油消耗性優異。

【0127】故而，適用作為例如：汽車、機車、鐵路車輛(例如單軌鐵路等)等各種車輛的輪胎、或例如飛機的輪胎等。

【0128】

<第 2 發明>

本發明的輪胎用填料係含有：二氧化矽粒子、與抑制該二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑。

【0129】二氧化矽粒子係可舉例如與上述第 1 發明的二氧化矽粒子為相同者。

【0130】二氧化矽粒子係可單獨使用，又亦可併用體積平均一次粒徑或 BET 表面積不同的二氧化矽粒子。

【0131】凝集抑制劑係含有聚乙烯醇及/或其改質體。

【0132】聚乙烯醇係依公知方法便可獲得。具體而言，首先使醋酸乙烯酯單體進行聚合而製造聚醋酸乙烯酯，接著藉由將聚醋酸乙烯酯施行部分皂化或完全皂化，便可獲得聚乙烯醇。

【0133】聚乙烯醇的皂化度係例如 50%以上、較佳 70%以上、更佳 75%以上、特佳 80%以上、最佳 85%以上，且通常 100%以下，從生產效率的觀點，較佳係 99.9%以下。

【0134】若聚乙烯醇的皂化度在上述範圍內，便可達到更良好地提升分散性與低燃油消耗性。

【0135】聚乙烯醇的改質體係可舉例如聚乙烯醇的磷酸酯改

質體。

【0136】聚乙炔醇的磷酸酯改質體係例如使聚乙炔醇與磷酸源化合物進行反應，便可獲得。

【0137】磷酸源化合物係與羥基進行反應而形成磷酸酯基的化合物，可舉例如：磷酸(H_3PO_4)、磷酸酐(P_2O_5)等。該等係可單獨使用、或併用 2 種以上。另外，使用磷酸酐(P_2O_5)的情況，係併用磷酸酐(P_2O_5)與水(H_2O)。

【0138】作為磷酸源化合物，從聚乙炔醇的磷酸酯改質體之生產效率的觀點，較佳可舉例如磷酸(H_3PO_4)。

【0139】再者，聚乙炔醇與磷酸源化合物係例如在有機溶劑的存在下進行反應。

【0140】有機溶劑係在對聚乙炔醇及磷酸源化合物呈惰性之前提下，其餘並無特別的限制，可舉例如：N,N-二烷基(甲基)丙烯醯胺、二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、四氫呋喃(THF)、二甲亞砜(DMSO)等非質子性極性溶劑。該等係可單獨使用、或併用 2 種以上。有機溶劑較佳係可舉例如二甲亞砜。

【0141】在聚乙炔醇與磷酸源化合物進行反應時，首先，將聚乙炔醇與有機溶劑予以混合，再視需要施行加熱。藉此便可獲得聚乙炔醇的溶液。

【0142】加熱溫度係依照有機溶劑的熔點與沸點而有所不同，例如 50°C 以上、較佳 60°C 以上、更佳 80°C 以上，且例如 160°C 以下、較佳 140°C 以下、更佳 120°C 以下。另外，加熱時間係適當設定為直到聚乙炔醇完全溶解於有機溶劑中為止的時間。

【0143】聚乙炔醇溶液中的聚乙炔醇濃度係例如 3 質量%以

上、更佳 5 質量%以上，且例如 30 質量%以下、較佳 15 質量%以下。

【0144】其次，該方法在所獲得聚乙烯醇的溶液中，添加磷酸源化合物。

【0145】磷酸源化合物的添加量係聚乙烯醇中的羥基、與磷酸源化合物成為等莫耳以上的比例，例如相對於聚乙烯醇 100 質量份，磷酸源化合物為例如 100 質量份以上、較佳 150 質量份以上，且例如 300 質量份以下、較佳 200 質量份以下。

【0146】磷酸源化合物的添加方法並無特別的限制，例如係可採行統括添加、又亦可採行分批添加。

【0147】然後，該方法視需要施行加熱，使聚乙烯醇與磷酸源化合物進行反應。

【0148】反應溫度係例如 50℃ 以上、較佳 60℃ 以上、更佳 80℃ 以上，且例如 160℃ 以下、較佳 140℃ 以下、更佳 120℃ 以下。

【0149】反應時間係例如 0.5 小時以上、較佳 1 小時以上，且例如 10 小時以下、較佳 5 小時以下。

【0150】藉此，使聚乙烯醇的羥基改質為磷酸酯基，便可獲得聚乙烯醇的磷酸酯改質體。

【0151】藉由凝集抑制劑係使用聚乙烯醇的磷酸酯改質體，便可達到更良好地提升分散性與低燃油消耗性。

【0152】再者，聚乙烯醇的磷酸酯改質體較佳係形成鹽(磷酸酯鹽)。換言之，凝集抑制劑較佳係可舉例如聚乙烯醇的磷酸酯鹽。

【0153】聚乙烯醇的磷酸酯鹽係藉由將聚乙烯醇的磷酸酯改質體、與鹼性化合物予以混合，便可獲得。

【0154】鹼性化合物係可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬化合物；例如：N-乙醇胺、N,N-二乙醇胺、N,N,N-三乙醇胺、N-正丙醇胺、N-異丙醇胺、N,N-二異丙醇胺、N,N,N-三異丙醇胺、N-正丁醇胺、N-第三丁醇胺、N,N-二丁醇胺、N,N,N-三丁醇胺等烷醇胺等等胺化合物；例如氨等。

【0155】鹼性化合物較佳係可舉例如鹼金屬化合物、胺化合物(更佳係烷醇胺)，特佳係可舉例如氫氧化鈉、N-正丁基乙醇胺。

【0156】另外，若鹼性化合物係使用鹼金屬，便可獲得聚乙烯醇的磷酸酯之金屬鹽。又，若鹼性化合物係使用胺化合物，便可獲得聚乙烯醇的磷酸酯之胺鹽。

【0157】鹼性化合物的添加量係聚乙烯醇的磷酸酯改質體中之磷酸酯基每 1 當量，為例如 0.4 當量以上、較佳 0.6 當量以上，且例如 1.2 當量以下、較佳 1.1 當量以下。

【0158】藉由凝集抑制劑係使用聚乙烯醇的磷酸酯改質體之鹽，便可達到更良好地提升分散性與低燃油消耗性。

【0159】再者，凝集抑制劑係除聚乙烯醇及/或其改質體之外，尚亦可依適當比例含有例如：磷酸鹽及其改質體、胺醇、陽離子性界面活性劑、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、非離子性界面活性劑、三級胺化合物、非鋅皂、飽和脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯等。

【0160】凝集抑制劑較佳係僅含有聚乙烯醇及/或其改質體。換言之，凝集抑制劑係由聚乙烯醇及/或其改質體構成。

【0161】再者，輪胎用填料係利用與上述第 1 發明相同的方法便可獲得。

【0162】即，該方法中，首先，與上述第 1 發明同樣地，在二氧化矽漿液中添加上述凝集抑制劑(添加步驟)。

【0163】若凝集抑制劑添加於二氧化矽漿液中，則在二氧化矽漿液中，凝集抑制劑會被吸附於二氧化矽粒子的表面上，結果導致二氧化矽粒子(一次粒子)附著及/或被覆著凝集抑制劑。藉此，二氧化矽粒子的凝集便受抑制。即，凝集抑制劑發揮分散劑的作用。此種凝集抑制劑係包含於本發明中。

【0164】其次，該方法係在上述添加步驟之後，再將二氧化矽漿液施行乾燥(乾燥步驟)。

【0165】故，依此便獲得含有二氧化矽粒子與凝集抑制劑的輪胎用填料。

【0166】根據上述輪胎用填料之製造方法、以及該輪胎用填料之製造方法所使用的凝集抑制劑，便可簡易地製造輪胎用填料。

【0167】更具體而言，例如若在凝集抑制劑添加前，便使二氧化矽粒子乾燥，則會有二氧化矽粒子凝集而形成二次粒子的情況。此情況下，即便使所獲得二氧化矽的二次粒子再度進行水分散，再於所獲得二氧化矽漿液中添加上述凝集抑制劑，在二氧化矽的一次粒子表面上仍不會吸附凝集抑制劑，而是在二氧化矽的二次粒子表面上吸附凝集抑制劑。結果，所獲得二氧化矽粒子(二次粒子)相較於在二氧化矽的一次粒子表面上吸附凝集抑制劑的情況下，呈現較差的分散性。

【0168】另一方面，上述方法係在含有未經任何乾燥之二氧化矽粒子的二氧化矽漿液中添加凝集抑制劑。所以，在二氧化矽的一次粒子表面上吸附著凝集抑制劑，二氧化矽的一次粒子附著及/或被

覆著凝集抑制劑。即，凝集抑制劑係依附著於二氧化矽粒子表面全體、或二氧化矽粒子表面之一部分的方式，填充配置於複數二氧化矽粒子之間。結果，上述方法可簡易地製造分散性優異的上述輪胎用填料。

【0169】再者，此種輪胎用填料，如上述，因為二氧化矽粒子附著及/或被覆特定的凝集抑制劑，所以二氧化矽粒子的凝集受抑制。故，輪胎用填料的分散性優異，可獲得低燃油消耗性優異的輪胎(後述)。

【0170】即，輪胎用填料係使用於輪胎用橡膠組成物及輪胎之製造。

【0171】更具體而言，本發明的輪胎用橡膠組成物係含有上述輪胎用填料與橡膠成分。

【0172】橡膠成分係可舉例如與上述第 1 發明相同的橡膠成分。

【0173】該等橡膠成分係可單獨使用、或併用 2 種以上。

【0174】從達到所獲得成形物的強度或耐磨損性提升之觀點，橡膠成分較佳係可舉例如：天然橡膠(NR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)，更佳係可舉例如併用苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與丁二烯橡膠(BR)。

【0175】併用苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)與丁二烯橡膠(BR)的情況，該等的併用比例係例如與上述第 1 發明相同。

【0176】再者，輪胎用橡膠組成物中，輪胎用填料與橡膠成分的調配比例係與上述第 1 發明相同。

【0177】再者，輪胎用橡膠組成物亦可含有其他的填料(上述

輪胎用填料除外的填料)。

【0178】其他的填料係可舉例如與上述第 1 發明相同者。又，其調配比例係與上述第 1 發明相同。

【0179】再者，輪胎用橡膠組成物較佳係含有硫化劑。

【0180】硫化劑係可舉例如與上述第 1 發明相同者。又，調配比例係與上述第 1 發明相同。

【0181】再者，輪胎用橡膠組成物較佳係含有硫化促進劑。

【0182】硫化促進劑係可舉例如與上述第 1 發明相同者。又，其調配比例係與上述第 1 發明相同。

【0183】再者，在此種輪胎用橡膠組成物中，視需要亦可依適當比例調配例如：抗劣化劑(例如：抗臭氧劣化劑、抗熱劣化劑、抗氧化劣化劑)、抗龜裂劑、矽烷偶合劑、硫化促進劑、以及硫化助劑、硫化延遲劑、硫化活化劑、可塑劑、軟化劑[處理蒸餾芳香族系餾出物(TDAE)等]、抗劣化劑等公知的各種添加劑。

【0184】再者，該等添加劑係例如可預先調配於上述各成分之至少任一者中，又亦可在該等混合時便同時調配。

【0185】再者，輪胎用橡膠組成物係藉由將上述各成分予以混合便可獲得。

【0186】混合方法並無特別的限制，可使用例如：滾筒、班布瑞混合機、捏和機等公知的橡膠用混練機械。又，混合條件並無特別的限制，可配合所使用的裝置等再行適當設定。

【0187】再者，因為此種輪胎用橡膠組成物係含有上述輪胎用填料，因而可獲得低燃油消耗性優異的輪胎。

【0188】再者，上述輪胎用橡膠組成物係適用於低燃油消耗性

車輛的輪胎製造。

【0189】使用上述輪胎用橡膠組成物進行輪胎製造的方法，並無特別的限制，與上述第 1 發明同樣地，可採用公知的硫化成形法。

【0190】再者，依此所獲得的輪胎因為含有上述輪胎用填料，因而低燃油消耗性優異。

【0191】故而，適用作為例如：汽車、機車、鐵路車輛(例如單軌鐵路等)等各種車輛的輪胎、或例如飛機的輪胎等。

[實施例]

【0192】其次，針對本發明根據實施例及比較例進行說明，惟本發明並不因下述實施例而受限定。另外，「份」及「%」在無特別聲明之前提下，係指質量基準。又，以下記載中所採用的調配比例(含有比例)、物性值、參數等具體數值，係可替代為在上述「實施方式」中所記載對應於該等的調配比例(含有比例)、物性值、參數等相應記載的上限值(依「以下」、「未滿」所定義的數值)或下限值(依「以上」、「超過」所定義的數值)。

【0193】

<第 1 發明>

[實施例 1]

在具溫度調節機的 1m^3 反應容器中，投入矽酸鈉水溶液(SiO_2 濃度：10g/L、莫耳比： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.43$)230L，升溫至 90°C 。

【0194】其次，同時將 22%硫酸 73L、與矽酸鈉水溶液(SiO_2 濃度：90g/L、莫耳比： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.43$)440L，歷時 120 分鐘投入。經 10 分鐘熟成後，歷時 15 分鐘投入 22%硫酸 16L。在上述反應中，將反應液溫度保持於 90°C ，經常攪拌反應液。藉此獲得 pH3.3 的二

氧化矽漿液。

【0195】其次，在未使二氧化矽漿液乾燥的情況下，於二氧化矽漿液中添加作為凝集抑制劑的六偏磷酸鈉。凝集抑制劑的添加量，相對於二氧化矽漿液中的二氧化矽粒子 100 質量份，將凝集抑制劑的固形份設為 5 質量份。

【0196】其次，將二氧化矽漿液利用旋轉攪拌機(日立製)依 550rpm 施行 2 分鐘攪拌混合，然後，使用噴霧乾燥機，依入口溫度 250℃、出口溫度 110℃ 進行乾燥。

【0197】藉此獲得含有二氧化矽粒子與凝集抑制劑的輪胎用填料。

【0198】再者，使用所獲得輪胎用填料，依照表 1 所示配方調配及混練各成分，獲得輪胎用橡膠組成物。

【0199】然後，將所獲得輪胎用橡膠組成物注入於厚 2mm 的薄片模具中，藉由依 170℃ 施行 12 分鐘的硫化，便獲得成形品。

【0200】

[實施例 2~21 及比較例 1~2]

除將凝集抑制劑變更為表 2 所示種類之外，其餘均依照與實施例 1 相同方法獲得輪胎用填料。另外，比較例 1 係在未使用凝集抑制劑的情況下，獲得輪胎用填料。

【0201】再者，使用所獲得輪胎用填料，依照與實施例 1 相同方法獲得輪胎用橡膠組成物及成形品。

【0202】另外，實施例 9 除外的各實施例及各比較例，凝集抑制劑係使用市售物。又，實施例 9 中，凝集抑制劑係將 N-辛基乙醇胺依照以下方法製造。

【0203】即，將單乙醇胺 6.11g(0.10mol) 及 1- 溴辛烷 7.72g(0.04mol)在 200mL 四口燒瓶中混合，再使溶解於 N,N-二甲基甲醯胺(溶劑、DMF)32.27g 中，依 90℃ 施行 8 小時加熱及攪拌。然後，從所獲得混合物中，利用旋轉式蒸發器除去 DMF(溶劑)、及未反應之單乙醇胺。藉此，獲得 N-辛基乙醇胺。

【0204】

評價

<低燃油消耗性>

利用黏彈性測定裝置(裝置名 EPLEXOR500N、GABO 公司製)，依照以下條件測定 $\tan \delta$ 。

・測定條件

測定模式：扭曲分散(distribution distortion)

靜態負荷：10%扭曲

動態負荷： $\pm 0.1\% \sim \pm 10\%$ 以上

頻率：10Hz

溫度：60℃

然後，將未添加凝集抑制劑時(比較例 1)的值設為 100，並將 $\tan \delta$ 依指數表示。結果合併標示於表 2。

【0205】另外， $\tan \delta$ 的指數表示值越小，便可判斷低燃油消耗性越優異。

【0206】

<崩解性評價>

對輪胎用填料 0.6g，添加水 19.4g，製備得 3%懸浮液，靜置 1 小時。

【0207】然後，使用超音波均質機(BRANSON 公司製 SONIFIER 250A)，依輸出 150W 施行 10 分鐘超音波處理。

【0208】然後，使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(島津製作所製、SALD-7100)，依照以下的測定條件，測定懸浮液的粒度分佈，求取 wk 率(=1 μ m 以上粒徑的峰頂頻度/1 μ m 以下粒徑的峰頂頻度)。

【0209】藉此評價輪胎用填料的崩解性。結果示於表 3。另外，wk 率的值越低，表示該輪胎用填料越容易崩解。

・測定條件

折射率：1.60-0.10i

泵速率(pump speed)：8

裝置內設超音波處理時間：2 分鐘

【0210】[表 1]

表 1

調配配方(質量份)		
No.	實施例1~21 ・比較例2	比較例1
輪胎用填料	63	60
SBR	80	80
BR	20	20
OZONONE 6C	2	2
NONFLEX RD	1.5	1.5
SUNTIGHT	2	2
鋅華	2	2
硬脂酸椿	2	2
Si75	6	6
TDAE	10	10
硫	2.2	2.2
SANCELER D	1.8	1.8
SANCELER CM-G	0.5	0.5

【0211】另外，表中代號的詳細內容係如下述。

【0212】

SBR：苯乙烯-丁二烯橡膠、SL-563、JSR 公司製

BR：聚丁二烯橡膠、JSR BR-51、JSR 公司製

OZONONE 6C：抗臭氧劣化劑、精工化學公司製

NONFLEX RD：熱・抗氧化劣化劑、精工化學公司製

SUNTIGHT：表面抗龜裂劑、精工化學公司製

鋅華：氧化鋅(硫化促進劑)、HakusuiTech 公司製

硬脂酸椿：硫化促進劑、日油公司製

Si75：矽烷偶合劑、Evonik 公司製

TDAE：Treated Distilled Aromatic Extracts(處理蒸餾芳香族萃取物)、軟化劑、新日本石油公司製

硫：分散性粉末硫、YABU 商店

SANCELER D：硫化促進劑、三新化學

SANCELER CM-G：硫化促進劑、三新化學

【0213】[表 2]

表2

No.	種類		低燃油消耗性
比較例1	—	—	100
比較例2	聚乙二醇	PEG600	105
實施例1	磷酸鹽及其衍生物	六偏磷酸鈉	87
實施例2		焦磷酸鈉	86
實施例3	胺醇	胺醇EA	75
實施例4		胺醇MBD	82
實施例5		胺醇DEA	78
實施例6		胺醇TEA	82
實施例7		胺醇AEE	82
實施例8		胺醇MBM	73
實施例9		胺醇MOM	72
實施例10	陽離子性界面活性劑	ADEKAMINE 4DAC-85	84
實施例11	水溶性胺基矽烷	A1120	88
實施例12	含氮之雜環系化合物	AMPHITOL 20YB	85
實施例13		Curezol 2E4MZ	89
實施例14		HARTALL M33	86
實施例15	烷基醇胺 (非離子性界面活性劑)	AMIET 320	94
實施例16	三級胺化合物	NDSA(二甲基硬脂胺)	91
實施例17	烷基醇胺 (非離子性界面活性劑)	AMINON C11S	94
實施例18		AMINON L-02	98
實施例19	聚乙烯醇	POVAL PVA205	83
實施例20	非鋅皂 +飽和脂肪酸酯(混合物)	STRUKTOL HT207	94
實施例21	甘油脂肪酸酯	EXCEL VS-95	99

【0214】另外，表中代號的詳細內容係如下述。

【0215】

PEG600：聚乙二醇、數量平均分子量 600、和光純藥公司製

胺醇 EA：N-(β -胺乙基)乙醇胺(二級胺醇)、日本乳化劑製

胺醇 MBD：N-正丁基-N,N-二乙醇胺(三級胺醇)、日本乳化劑
製

胺醇 DEA：二乙醇胺(二級胺醇)、日本乳化劑製

- 胺醇 TEA：三乙醇胺(三級胺醇)、日本乳化劑製
- 胺醇 AEE：2-(2-胺基乙氧基)乙醇(一級胺醇)、日本乳化劑製
- 胺醇 MBM：N-正丁基乙醇胺(二級胺醇)、日本乳化劑製
- 胺醇 MOM：N-辛基乙醇胺(二級胺醇)
- ADEKAMINE 4DAC-85：二長鏈烷基型氯化銨、ADEKA 製
- A1120：N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷、邁圖高新材料製
- AMPHITOL 20YB：2-烷基-N-羧甲基-N-羥乙基咪唑啉甜菜鹼、花王化學製
- Curezol 2E4MZ：2-乙基-4-甲基咪唑、四國化成製
- HARTALL M33：松脂油脂肪酸咪唑啉、哈利瑪化成製
- AMIET 320：聚氧乙烯硬脂胺、花王化學製
- AMINON C11S：椰子油脂肪酸-N-甲基乙醇醯胺、花王化學製
- AMINON L-02：月桂酸二乙醇醯胺、花王化學製
- POVAL PVA205：KURARAY POVAL PVA205、聚乙烯醇、皂化度 86.5-89.0%、KURARAY 製
- STRUKTOL HT207：非鋅皂與飽和脂肪酸酯的混合物、S&S Japan 製
- EXCEL VS-95：親油型單硬脂酸甘油酯、花王化學製

【0216】 [表 3]

表 3

No.	凝集抑制劑	wk率
比較例1	—	7.09
實施例1	六偏磷酸鈉	2.36

【0217】 由表 3 得知，實施例 1 的輪胎用填料之崩解性[輪胎

用填料集合體(二次粒子)的崩解性]，較高於比較例 1 的輪胎用填料之崩解性。

【0218】此現象係因為實施例 1 的輪胎用填料在二氧化矽粒子(一次粒子)附近有存在凝集抑制劑，因而在二氧化矽粒子(一次粒子)附近發揮凝集抑制劑的凝集抑制效果。結果，可認為輪胎用填料的集合體(二次粒子)容易崩解。由此結果可認為實施例 1 的輪胎用填料中，二氧化矽粒子(一次粒子)係被凝集抑制劑所被覆著。

【0219】

<第 2 發明>

製造例 1(聚乙烯醇的磷酸酯改質體之製造)

將 KURARAY POVAL PVA205(聚乙烯醇、皂化度 86.5-89.0%、KURARAY 製)5.69g、與二甲亞砜(DMSO)51.21g，投入於 100mL 四口燒瓶中，一邊加熱至 100℃一邊攪拌，獲得 KURARAY POVAL PVA205 的溶液。溶液中，聚乙烯醇的濃度係 10 質量%。

【0220】其次，在所獲得溶液中，每次 1.92g 且每隔 30 分鐘添加磷酸(H_3PO_4)的 85 質量%溶液計 6 次。磷酸(H_3PO_4)的 85 質量%溶液總量係 11.52g，磷酸(H_3PO_4)的固形份總量係 9.8g。

【0221】其次，將溶液攪拌 2 小時，使聚乙烯醇與磷酸進行反應，然後放冷至室溫。

【0222】其次，在反應液中添加丙酮 100g，使反應生成物析出。所獲得析出物利用 200mesh 過濾器施行過濾，再利用丙酮施行超音波洗淨(10 分鐘×3 次)。接著，使過濾物溶解於水中，製作 20% 水溶液。在所獲得水溶液中添加丙酮 100g，使目的物析出。接著，將所獲得析出物利用 200mesh 過濾器施行過濾，再將所獲得過濾物

依 60°C 施行 2 小時熱風乾燥。

【0223】藉此獲得聚乙烯醇的磷酸酯改質體(PVP)。

【0224】

製造例 2(聚乙烯醇的磷酸酯改質體之金屬鹽製造)

使製造例 1 所獲得聚乙烯醇的磷酸酯改質體(PVP)溶解於水中，獲得 25 質量%PVP 水溶液。

【0225】在所獲得 PVP 水溶液中添加 50 質量%氫氧化鈉水溶液。添加量係 PVP 中的磷酸酯基每 1 當量，設定成氫氧化鈉 1 當量的比例。

【0226】然後，將所獲得混合物在室溫中攪拌 30 分鐘(500rpm)，獲得 PVP 的金屬鹽(鈉鹽)。

【0227】

製造例 3(聚乙烯醇的磷酸酯改質體之胺鹽製造)

使製造例 1 所獲得聚乙烯醇的磷酸酯改質體(PVP)溶解於水中，獲得 25 質量%PVP 水溶液。

【0228】在所獲得 PVP 水溶液中添加 50 質量%的 N-正丁基乙醇胺水溶液。添加量係 PVP 中的磷酸酯基每 1 當量，設定成 N-正丁基乙醇胺 1 當量的比例。

【0229】然後，所獲得混合物在室溫中攪拌 30 分鐘(500rpm)，獲得 PVP 的胺鹽(烷醇胺鹽)。

【0230】

[實施例 22]

在具溫度調節機的 1m³ 反應容器中，投入矽酸鈉水溶液(SiO₂ 濃度：10g/L、莫耳比：SiO₂/Na₂O=3.43)230L，升溫至 90°C。

【0231】其次，同時將 22%硫酸 73L、與矽酸鈉水溶液(SiO_2 濃度：90g/L、莫耳比： $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.43$)440L，歷時 120 分鐘投入。經 10 分鐘熟成後，歷時 15 分鐘投入 22%硫酸 16L。在上述反應中，將反應液溫度保持於 90°C ，經常攪拌反應液。藉此獲得 pH3.3 的二氧化矽漿液。

【0232】其次，在未使二氧化矽漿液乾燥的情況下，於二氧化矽漿液中添加作為凝集抑制劑的 KURARAY POVAL PVA205(聚乙烯醇、皂化度 86.5-89.0%、KURARAY 製)。凝集抑制劑的添加量，相對於二氧化矽漿液中的二氧化矽粒子 100 質量份，將凝集抑制劑的固形份設為 5 質量份。

【0233】其次，將二氧化矽漿液利用旋轉攪拌機(日立製)依 550rpm 施行 2 分鐘攪拌混合，然後使用噴霧乾燥機，依入口溫度 250°C 、出口溫度 110°C 進行乾燥。

【0234】藉此獲得含有二氧化矽粒子與凝集抑制劑的輪胎用填料。

【0235】再者，使用所獲得輪胎用填料，依照表 4 所示配方調配及混練各成分，獲得輪胎用橡膠組成物。

【0236】然後，將所獲得輪胎用橡膠組成物注入於厚 2mm 的薄片模具中，藉由依 170°C 施行 12 分鐘的硫化，便獲得成形品。

【0237】

[實施例 23~29 及比較例 3~4]

除將凝集抑制劑變更為表 5 所示種類之外，其餘均依照與實施例 22 相同的方法獲得輪胎用填料。又，使用所獲得輪胎用填料，依照與實施例 22 相同的方法獲得輪胎用橡膠組成物及成形品。

【0238】另外，比較例 3 係在未使用凝集抑制劑的情況下，獲得輪胎用填料。又，比較例 4 係在未使用凝集抑制劑的情況下，獲得輪胎用填料，並在輪胎用橡膠組成物製造時，一起添加輪胎用填料與 KURARAY POVAL PVA205(聚乙烯醇、皂化度 86.5-89.0%、KURARAY 製)。

【0239】

評價

< 低燃油消耗性 >

利用黏彈性測定裝置(裝置名 EPLEXOR500N、GABO 公司製)，依照以下條件測定 $\tan \delta$ 。

・測定條件

測定模式：扭曲分散

靜態負荷：10%扭曲

動態負荷： $\pm 0.1\% \sim \pm 10\%$ 以上

頻率：10Hz

溫度：60℃

然後，將未添加凝集抑制劑時(比較例 1)的值設為 100，並將 $\tan \delta$ 依指數表示。結果合併標示於表 5。

【0240】另外， $\tan \delta$ 的指數表示值越小，便可判斷低燃油消耗性越優異。

【0241】[表 4]

表 4

調配配方(質量份)			
No.	實施例22~29	比較例3	比較例4
輪胎用填料	63	60	60
聚 乙 烯 醇	0	0	3
SBR	80	80	80
BR	20	20	20
OZONONE 6C	2	2	2
NONFLEX RD	1.5	1.5	1.5
SUNTIGHT	2	2	2
鋅 華	2	2	2
硬脂酸椿	2	2	2
Si75	6	6	6
TDAE	10	10	10
硫	2.2	2.2	2.2
SANCELER D	1.8	1.8	1.8
SANCELER CM-G	0.5	0.5	0.5

【0242】 另外，表中代號的詳細內容係如下述。

【0243】

SBR： 苯 乙 烯-丁 二 烯 橡 膠、SL-563、JSR 公 司 製

BR： 聚 丁 二 烯 橡 膠、JSR BR-51、JSR 公 司 製

OZONONE 6C： 抗 臭 氧 劣 化 劑、精 工 化 學 公 司 製

NONFLEX RD： 熱・抗 氧 化 劣 化 劑、精 工 化 學 公 司 製

SUNTIGHT： 表 面 抗 龜 裂 劑、精 工 化 學 公 司 製

鋅 華： 氧 化 鋅(硫 化 促 進 劑)、HakusuiTech 公 司 製

硬 脂 酸 椿： 硫 化 促 進 劑、日 油 公 司 製

Si75： 矽 烷 偶 合 劑、Evonik 公 司 製

TDAE： Treated Distilled Aromatic Extracts(處 理 蒸 餾 芳 香 族 萃 取 物)、軟 化 劑、新 日 本 石 油 公 司 製

硫： 分 散 性 粉 末 硫、YABU 商 店

SANCELER D：硫化促進劑、三新化學

SANCELER CM-G：硫化促進劑、三新化學

【0244】 [表 5]

表 5

No.	種類		低燃油消耗性
比較例3	—	—	100
比較例4	聚 乙 烯 醇	POVAL PVA205	106
實施例22		POVAL PVA205	83
實施例23		POVAL PVA105	82
實施例24		POVAL PVA505	88
實施例25		POVAL PVA203	84
實施例26		POVAL PVA210	84
實施例27	聚 乙 烯 醇 之 磷 酸 酯 改 質 體	PVP	81
實施例28	聚 乙 烯 醇 之 磷 酸 酯 改 質 體 的 鹽	PVP的金屬鹽	80
實施例29		PVP的胺鹽	80

【0245】 另外，表中代號的詳細內容係如下述。

【0246】

POVAL PVA205：KURARAY POVAL PVA205、聚 乙 烯 醇、皂
化度 86.5-89.0%、KURARAY 製

POVAL PVA105：KURARAY POVAL PVA105、聚 乙 烯 醇、皂
化度 98.0-99.0%、KURARAY 製

POVAL PVA505：KURARAY POVAL PVA505、聚 乙 烯 醇、皂
化度 72.5-74.5%、KURARAY 製

POVAL PVA203：KURARAY POVAL PVA203、聚 乙 烯 醇、皂
化度 87.0-89.0%、KURARAY 製

POVAL PVA210：KURARAY POVAL PVA210、聚 乙 烯 醇、皂
化度 87.0-89.0%、KURARAY 製

PVP：製造例 1 所獲得聚 乙 烯 醇的磷酸酯改質體

PVP 的金屬鹽：製造例 2 所獲得聚 乙 烯 醇的磷酸酯改質體之金

屬鹽(鈉鹽)

PVP 的胺鹽：製造例 3 所獲得聚乙烯醇的磷酸酯改質體之胺鹽
(烷醇胺鹽)

另外，上述發明雖提供本發明例示的實施形態，惟此僅止於例示而已，不應作為限定解釋。舉凡由熟習此技術者輕易思及的本發明變化例，均涵蓋於後述申請專利範圍中。

(產業上之可利用性)

【0247】本發明的輪胎用填料、輪胎用橡膠組成物、輪胎、輪胎用填料之製造方法及凝集抑制劑，可利用於汽車、機車、鐵路車輛(例如單軌鐵路等)等各種車輛的輪胎；或例如飛機的輪胎等。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種輪胎用填料，係含有：二氧化矽粒子、與附著及/或被覆於二氧化矽粒子的一次粒子表面而抑制上述二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑；其特徵在於

上述凝集抑制劑係含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、三級胺化合物、皂化度 80%~99% 的聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

2. 一種輪胎用橡膠組成物，其特徵係含有：

請求項 1 之輪胎用填料；以及

橡膠成分。

3. 一種輪胎，其特徵係由請求項 2 之輪胎用橡膠組成物構成。

4. 一種輪胎用填料之製造方法，其特徵在於具有：

在由矽酸鈉水溶液獲得、且含有未經任何乾燥之二氧化矽的二氧化矽漿液中，添加凝集抑制劑的添加步驟；以及

在上述添加步驟後，使上述二氧化矽漿液乾燥的乾燥步驟；

上述凝集抑制劑係附著及/或被覆於二氧化矽粒子的一次粒子表面，且含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、水溶性胺基矽烷、含氮之雜環系化合物、三級胺化合物、皂化度 80%~99% 的聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

5. 一種凝集抑制劑，係使用於請求項 4 之輪胎用填料的製造方法中，其特徵係

含有從：磷酸鹽及其衍生物、胺醇、水溶性胺基矽烷、含氮之雜

環系化合物、三級胺化合物、皂化度 80%~99%的聚乙烯醇、非鋅皂、飽和脂肪酸酯及甘油脂肪酸酯所構成群組中選擇之至少 1 種。

6. 一種輪胎用填料，係含有：二氧化矽粒子、以及附著及/或被覆於二氧化矽粒子的一次粒子表面而抑制上述二氧化矽粒子凝集的凝集抑制劑；其特徵在於

上述凝集抑制劑係含有皂化度 80%~99%的聚乙烯醇及/或其改質體。

7. 如請求項 6 之輪胎用填料，其中，上述凝集抑制劑係含有皂化度 80%~99%的聚乙烯醇之磷酸酯改質體。

8. 如請求項 6 之輪胎用填料，其中，上述凝集抑制劑係含有皂化度 80%~99%的聚乙烯醇之磷酸酯改質體的鹽。

9. 一種輪胎用橡膠組成物，其特徵係含有：

請求項 6 之輪胎用填料；以及
橡膠成分。

10. 一種輪胎，其特徵係由請求項 9 之輪胎用橡膠組成物構成。

11. 一種輪胎用填料之製造方法，其特徵在於具有：

在由矽酸鈉水溶液獲得、且含有未經任何乾燥之二氧化矽的二氧化矽漿液中，添加凝集抑制劑的添加步驟；以及

在上述添加步驟後，使上述二氧化矽漿液乾燥的乾燥步驟；

上述凝集抑制劑係附著及/或被覆於二氧化矽粒子的一次粒子表面，且含有皂化度 80%~99%的聚乙烯醇及/或其改質體。

12. 一種凝集抑制劑，係使用於請求項 11 之輪胎用填料之製造方法中，其特徵係

含有皂化度 80%~99%的聚乙烯醇及/或其改質體。