



(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 I824156 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：109119070 (22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 05 日

(51) Int. Cl. : **B60C9/18 (2006.01)** **B60C11/18 (2006.01)**
B60C1/00 (2006.01)

(30) 優先權：2019/06/05 美國 62/857,779

(71) 申請人：美商畢揚羅特斯公司 (美國) BEYOND LOTUS LLC (US)
 美國

(72) 發明人：張 平 ZHANG, PING (US) ; 德哈瓦勒 普拉契 A DHAVALE, PRACHI A.
 (IN) ; 尼可瓦 阿尼 T NIKOVA, ANI T. (US) ; 熊 錦程 XIONG, JINCHENG
 (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW	201502199A	CN	105001464A
CN	106457912A	US	20170044347A1

審查人員：謝宏榮

申請專利範圍項數：60 項 圖式數：0 共 80 頁

(54) 名稱

輪胎面

(57) 摘要

本發明提供輪胎面及輪胎，更特定而言，具有在增強之複合物材料性質內之胎面或其他彈性體組分之輪胎，該等性質包括但不限於模數比、斷裂伸長百分比及/或 $\tan \delta$ ，其中該等輪胎、胎面或其他彈性體組分包含特徵在於充分分散之強化填料之複合物，此可由宏觀分散指示。

A tire tread and a tire are provided, more particularly, a tire having a tread or other elastomeric component within enhanced composite material properties, including, but not limited to, modulus ratio, percent elongation at break, and/or $\tan \delta$, wherein the tire, tread or other elastomeric component comprise composites characterized by well dispersed reinforcing filler, which can be indicated by macrodispersion.



I824156

【發明摘要】

【中文發明名稱】

輪胎面

【英文發明名稱】

TIRE TREAD

【中文】

本發明提供輪胎面及輪胎，更特定而言，具有在增強之複合物材料性質內之胎面或其他彈性體組分之輪胎，該等性質包括但不限於模數比、斷裂伸長百分比及/或 $\tan \delta$ ，其中該等輪胎、胎面或其他彈性體組分包含特徵在於充分分散之強化填料之複合物，此可由宏觀分散指示。

【英文】

A tire tread and a tire are provided, more particularly, a tire having a tread or other elastomeric component within enhanced composite material properties, including, but not limited to, modulus ratio, percent elongation at break, and/or $\tan \delta$, wherein the tire, tread or other elastomeric component comprise composites characterized by well dispersed reinforcing filler, which can be indicated by macrodispersion.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

輪胎面

【英文發明名稱】

TIRE TREAD

【技術領域】

【0001】 本發明係關於輪胎面及輪胎。該輪胎面及/或輪胎較佳具有增強之材料性質，例如但不限於模數比、斷裂伸長百分比及/或 $\tan \delta$ 。該輪胎面及輪胎包括彈性體材料及充分分散之強化填料。該輪胎可為具有子午線胎體增強件及彈性體材料之額外層或區之充氣輪胎，其意欲裝配至裝載重負載並以持續速度行駛之運載工具，例如卡車、曳引機、拖車或公共汽車。或者，本發明之該輪胎及該輪胎面可裝配至諸如以下之運載工具：輕卡車、客車、高性能運載工具、機車、越野車輛、重機械運載工具、飛機及其他運載工具，包括裝配有履帶之運載工具，該等履帶具有安裝於其上之橡膠胎面。

【先前技術】

【0002】 在用於卡車及公共汽車之重型輪胎以及在其他輪胎類型中，已知將輪胎面形成為多層結構，例如，提供胎面外表面之行駛面橡膠層及該行駛面橡膠層向內徑向佈置之基部橡膠層，其中具有優良抗磨性之橡膠用於行駛面橡膠層，且具有低損耗角正切之低生熱橡膠用於基部橡膠層。所選具有增強性質之橡膠混煉膠已用於輪胎之其他較高應力區域，例如胎面之胎肩區域。參見例如US 10,399,386。期望製造輪胎胎面以同時達成高位準之耐磨及耐應力性、低熱蓄積(低 $\tan \delta$)及低滾動阻力，以達成

經改良燃料經濟性以及初始及替換輪胎面之經改良輪胎壽命及耐久性。

【0003】 已提出許多輪胎及胎面設計及調配物，以平衡橡膠材料之機械及抗拉強度性質與熱蓄積，以在典型應力(例如，運載工具重量及速度、表面條件及操作溫度)下獲得可接受之輪胎性能及壽命。參見例如US 6,247,512、US 10,479,037、US 10,308,073及US 2009/0255613。一些人建議在軸向方向上使用不同材料以形成胎面。中央、赤道面材料可不同於側面材料，且該等材料可不同於胎面之各內部區中使用之材料。參見例如US 9,713,942。通常，與地面接觸之外層材料展現較佳耐磨性能，且內層材料展現滯後性質，以當該等材料疊加於胎面上時，使得能夠在胎冠區域中產生較少熱量並降低操作溫度。胎面中之空隙圖案可在軸向方向上有所變化，在許多情形中，在中央赤道面中具有較低空隙率，而在胎面之外軸向部分中具有較高花紋溝或胎紋細縫之表面積。另外，已提出將彈性體材料之內層用於機械強度及熱管理之目標區域，且各別材料層之厚度經選擇以最佳化輪胎壽命及性能。為增強輪胎性能指標，一些設計及調配物將具有藉由液體彈性體母料製程達成之增強的填料分散位準之彈性體材料列為最佳化輪胎之手段。參見例如US 10,308,073B2、US 10,017,612、US 9,834,658及US 9,713,942B2。

【0004】 本發明較佳提供具有優良材料強度及足夠低滾動阻力及低熱蓄積二者以滿足燃料經濟性目標之輪胎。

【發明內容】

【0005】 本發明之特徵係提供具有一或多個有益性質之輪胎面。

【0006】 本發明之其他特徵係提供具有優良材料強度及/或足夠低之滾動阻力及/或低熱蓄積以滿足燃料經濟性目標之輪胎面。

【0007】 為達成該等及其他優點且根據本發明之目的，如本文所體現及闡述，本發明係關於包含至少一種彈性體及40-80 phr之至少一種填料之輪胎面，該填料包含至少40 phr之至少一種碳黑，該輪胎面具有：

- a) 模數比 > 5.60 ；
- b) 斷裂伸長百分比 > 470 ，及
- c) 60°C 下之 $\tan \delta \geq 0.10$ 且 < 0.25 。

【0008】 本發明進一步係關於包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料之輪胎面，該填料包含40 phr或以下之至少一種碳黑，該胎面具有：

- a) 模數比 ≥ 5.43 ；
- b) 斷裂伸長百分比 > 400 ，及
- c) 60°C 下之 $\tan \delta \geq 0.09$ 且 < 0.15 。

【0009】 而且，本發明係關於包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料之輪胎面，該填料包含至少一種碳黑，且該胎面之特徵在於根據方程式 $0.01 < V < 0.15$ 之宏觀分散值 V ，即，藉由光學顯微鏡以透射模式所測定之大於 $10 \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比。

【0010】 另外，本發明係關於包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料之輪胎面，該填料包含至少一種碳黑，且該胎面之特徵在於大於 0.01 之宏觀分散值 V ，即，藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10 \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比，且該胎面具有以下各項中之至少一者：

- a) 模數比 ≥ 5.43 ；或
- b) 斷裂伸長百分比 > 400 ，或

- c) 60°C 下之 $\tan \delta < 0.25$ 。

【0011】此外，本發明係關於包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料之輪胎面，該填料包含至少40 phr之至少一種碳黑，該輪胎面具有：

- a) 模數比 > 5.60 ；
b) 斷裂伸長百分比 > 400 ，及
c) 60°C 下之 $\tan \delta > 0.09$ 且 < 0.15 ，

且該胎面之特徵在於根據方程式 $0.01 < V < 0.15$ 之宏觀分散值 V ，即，如藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10\ \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比。

【0012】本發明進一步係關於輪胎面，其中該輪胎面可包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料。該填料可包含至少40 phr之至少一種碳黑。輪胎面可具有：

- a) 模數比 > 5.60 ；
b) 斷裂伸長百分比 > 480 ，及視情況
c) 60°C 下之 $\tan \delta < 0.25$ 。

輪胎面之特徵進一步在於大於0.01之宏觀分散值 V ，即，如藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10\ \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比。

【0013】本發明亦係關於包括本發明輪胎面之輪胎。

【0014】本發明之額外特徵及優點將在下文說明中部分陳述，且部分將自本說明書顯而易見，或可藉由本發明之實踐而獲知。本發明之目標及其他優點將藉助本說明書及隨附申請專利範圍中特定指出之要素及組合來實現並達成。

【0015】 應理解，以上一般說明及以下詳細說明二者皆僅係實例性及解釋性的，且意欲提供對所主張本發明之進一步解釋。

【實施方式】

【0016】 本發明之輪胎及輪胎麵包含混煉於針對期望輪胎大小、等級及目的選擇之橡膠調配物中之所選複合物。在本發明之一個態樣中，本發明之輪胎面之特徵在於材料強度、低熱蓄積及低滾動阻力之增強組合，如由增加之模數比及斷裂伸長率以及相關聯但出乎意料的滯後($\tan \delta$)之減少所指示。本發明之輪胎面可用於重負載運載工具之輪胎(例如越野輪胎、農用運載工具及卡車及公共汽車輪胎)、輕型運載工具(例如輕卡車、客車、高性能運載工具及機車)之輪胎、飛機輪胎及其他輪胎及裝配有履帶之運載工具，該等履帶具有安裝於其上之橡膠胎面。

【0017】 各種輪胎面形成本發明之一部分。輪胎面之特徵可在於 phr 量之填料、phr 量之作為填料之一部分之碳黑、模數比值或範圍、斷裂伸長百分比值或範圍、 $\tan \delta$ 值或範圍及/或宏觀分散值或範圍及該等參數中任兩個或更多個之任一組合，如本文進一步闡述。

【0018】 例如，本發明之輪胎面可包含至少一種彈性體及 40-80 phr 之至少一種填料(輪胎面 A)。填料可包含至少 40 phr 之至少一種碳黑。輪胎面可具有：

- a) 模數比 > 5.60 ；
- b) 斷裂伸長百分比 > 470 ，及
- c) 60°C 下之 $\tan \delta \geq 0.10$ 且 < 0.25 。

【0019】 對於一般輪胎面及輪胎面 A，模數比、斷裂伸長百分比及 $\tan \delta$ 值可基於其中所測試之輪胎面具有以 50 phr 存在之碳黑之測試。

【0020】對於一般輪胎面及輪胎面A，模數比可為(例如) 5.61或更高、5.62或更高、5.63或更高、5.64或更高、5.65或更高、5.65或更高、5.66或更高、5.67或更高、5.68或更高、5.69或更高、5.7或更高、5.71或更高、5.75或更高，例如5.61至6.3、或5.62至6.3、或5.63至6.3、或5.67至6.3、或5.7至6.3或在該等範圍之一者內之其他值。

【0021】對於一般輪胎面及輪胎面A，斷裂伸長百分比可為471或更高、472或更高、473或更高、474或更高、475或更高、480或更高、485或更高、490或更高、495或更高、500或更高，例如475至550、或480至525、或480至500或在該等範圍之一者內之其他值。

【0022】對於一般輪胎面及輪胎面A， $\tan \delta$ 可為0.10至0.249、或0.10至0.245、或0.10至0.24、或0.10至0.23、或0.10至0.22、或0.11至0.245、或0.11至0.24、或0.12至0.2或在該等範圍之一者內之其他值。

【0023】對於一般輪胎面及輪胎面A，彈性體可包含天然橡膠、官能化天然橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、官能化苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、官能化聚丁二烯橡膠或其任何摻合物。或者，彈性體可為彈性體或其摻合物中之任一者，如此處及下文更詳細闡述者。

【0024】本發明進一步係關於輪胎面(輪胎面B)，其中輪胎面可包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料。填料可包含40 phr或以下之至少一種碳黑。輪胎面可具有：

- a) 模數比 ≥ 5.43 ；
- b) 斷裂伸長百分比 > 400 ，及
- c) 60°C 下之 $\tan \delta > 0.09$ 且 < 0.15 。

【0025】對於一般輪胎面及輪胎面B，模數比、斷裂伸長百分比及

$\tan \delta$ 值可基於所測試輪胎面具有40 phr之碳黑量。

【0026】對於一般輪胎面及輪胎面B，模數比可為5.43或更高、5.5或更高、5.6或更高、5.7或更高、5.8或更高、5.9或更高、6.0或更高、例如5.43至6.25、或5.43至6.2或該等範圍中之一者內之任何值。

【0027】對於一般輪胎面及輪胎面B，斷裂伸長百分比可為401或更高、402或更高、403或更高、404或更高、405或更高、410或更高、415或更高、420或更高、425或更高、430或更高、435或更高、440或更高、445或更高、450或更高、455或更高、460或更高、465或更高、470或更高、475或更高、480或更高、485或更高、490或更高、495或更高、500或更高、例如405至550、或425至525、或425至500或該等範圍中之一者內之任何值。

【0028】對於一般輪胎面及輪胎面B， $\tan \delta$ 可為0.091至0.149、或0.091至0.145、或0.091至0.14、或0.092至0.14、或0.095至0.13、或0.095至0.14、或0.10至0.12、或0.10至0.11或該等範圍中之一者內之任何值。

【0029】對於一般輪胎面及輪胎面A及/或B，輪胎面之特徵可進一步在於宏觀分散值V。此值V係大於10 μm 之未分散碳黑粒子之面積百分比，如藉由光學顯微鏡以透射模式所測定。宏觀分散值V可根據方程式： $0.01 < V < 0.15$ 。宏觀分散值V可為 $0.011 < V < 0.15$ 、或 $0.012 < V < 0.15$ 、或 $0.013 < V < 0.15$ 、或 $0.014 < V < 0.15$ 、或 $0.015 < V < 0.15$ 、或 $0.02 < V < 0.15$ 、或 $0.05 < V < 0.15$ 、或 $0.07 < V < 0.15$ 、或 $0.08 < V < 0.15$ 、或 $0.09 < V < 0.12$ 或該等範圍中之一者內之任何值。

【0030】本發明進一步係關於輪胎面(輪胎面C)，其中輪胎面可包

含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料。填料可包含至少一種碳黑。輪胎面之特徵可在於上述宏觀分散值V，在本文中定義為大於10 μm 之未分散碳黑粒子之面積百分比，如藉由光學顯微鏡以透射模式所測定。宏觀分散值V可根據方程式： $0.01 < V < 0.15$ 。宏觀分散值V可為 $0.011 < V < 0.15$ 、或 $0.012 < V < 0.15$ 、或 $0.013 < V < 0.15$ 、或 $0.014 < V < 0.15$ 、或 $0.015 < V < 0.15$ 、或 $0.016 < V < 0.15$ 、或 $0.017 < V < 0.15$ 、或 $0.018 < V < 0.15$ 、或 $0.019 < V < 0.15$ 、或 $0.02 < V < 0.15$ 、或 $0.05 < V < 0.15$ 、或 $0.07 < V < 0.15$ 、或 $0.08 < V < 0.15$ 、或 $0.09 < V < 0.14$ 、或 $0.01 < V < 0.13$ 、或 $0.01 < V < 0.12$ 、或 $0.01 < V < 0.11$ 、或 $0.01 < V < 0.1$ 或該等範圍中之一者內之任何值。

【0031】 對於宏觀分散值V中之任一者，V可基於其中所測試輪胎面具有50 phr之碳黑量之測試。

【0032】 本發明進一步係關於輪胎面(輪胎面D)，其中該輪胎面可包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料。填料可包含40 phr或以下之至少一種碳黑。胎面之特徵可在於大於0.01之宏觀分散值V，如前所述(藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於10 μm 之未分散碳黑粒子之面積百分比)。輪胎面可具有以下各項中之一或多者(或以下兩者或所有三者)：

- a) 模數比 ≥ 5.43 ；或
- b) 斷裂伸長百分比 > 400 ，或
- c) 60°C 下之 $\tan \delta < 0.25$ 。

【0033】 對於一般輪胎面及輪胎面D，輪胎面可基於測試具有模數比、斷裂伸長百分比及 $\tan \delta$ 值，其中所測試之輪胎面具有40 phr之量的碳

黑。

【0034】對於一般輪胎面及輪胎面D，宏觀分散值V可為0.011或更高、0.012或更高、0.013或更高、大於0.014、或大於0.015、或大於0.016、或大於0.017、或大於0.02、或大於0.03、或大於0.05、或大於0.1、或大於0.11、或大於0.12、或大於0.13、或大於0.14、或 $0.011 < V < 0.14$ 、或 $0.012 < V < 0.13$ 、或 $0.01 < V < 0.14$ 、或 $0.015 < V < 0.14$ 、或 $0.02 < V < 0.13$ 、或 $0.05 < V < 0.12$ 、或 $0.07 < V < 0.11$ 、或 $0.01 < V < 0.1$ 、或 $0.01 < V < 0.09$ 或該等範圍中之一者內之任何值。

【0035】對於一般輪胎面及輪胎面D，模數比可為5.43或更高、大於5.45、或大於5.5、或大於5.6、或大於5.7、或大於5.8或大於5.9或大於5.9、例如5.43至6.25、或5.43至6.5、或5.43至6.5、或5.45至6.5、或5.00至6.2或在該等範圍中之任一者之間之任一值。

【0036】對於一般輪胎面及輪胎面D，斷裂伸長百分比可為401或更高、402或更高、403或更高、404或更高、405或更高、410或更高、415或更高、420或更高、425或更高、430或更高、435或更高、440或更高、445或更高、450或更高、455或更高、460或更高、465或更高、470或更高、475或更高、480或更高、485或更高、490或更高、495或更高、500或更高、例如405至550、或425至525、或425至500或該等範圍中之一者內之任何值。

【0037】對於一般輪胎面及輪胎面D， $\tan \delta$ 可為0.249或更低、或0.245或更低、0.24或更低、或小於0.24、或小於0.23、或小於0.22、或小於0.21、或小於0.2、或小於0.18、或小於0.16、或小於0.14、或小於0.12、或小於0.1、例如0.09至0.249、或0.09至0.245、或0.09至0.22、或0.10至

0.2或在該等範圍中之任一者之間之任一值。

【0038】 本發明進一步係關於輪胎面(輪胎面E)，其中輪胎面可包含至少一種彈性體及40-80 phr之至少一種填料。填料可包含至少40 phr之至少一種碳黑。輪胎面可具有模數比 > 5.60 、斷裂伸長百分比 > 470 及 60°C 下之 $\tan \delta > 0.10$ 且 < 0.25 。

【0039】 對於一般輪胎面及輪胎面E，模數比可為大於5.61、或大於5.62、或大於5.65、或大於5.7、或大於5.8、或大於5.9或大於6或大於6.1或大於6.2、例如5.61至6.2或5.65至6.1或5.7至6、或在該等範圍中之任一者之間之任一值。

【0040】 對於一般輪胎面及輪胎面E，斷裂伸長百分比可為471或更高、472或更高、473或更高、474或更高、475或更高、480或更高、485或更高、490或更高、495或更高、500或更高、例如475至550、或480至525、或480至500或在該等範圍之一者內之其他值。

【0041】 對於一般輪胎面及輪胎面E， 60°C 下之 $\tan \delta$ 可為0.101至0.249、或0.105至0.245、0.11至0.24、0.12至0.24、0.13至0.24、或0.14至0.24、或0.15至0.24、或0.16至0.23、或0.17至0.23、或0.18至0.22或在該等範圍之一者內之其他值。

【0042】 本發明進一步係關於輪胎面(輪胎面F)，其中輪胎面可包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料。填料可包含至少40 phr之至少一種碳黑。輪胎面可具有：

- a) 模數比 > 5.60 ；
- b) 斷裂伸長百分比 > 480 ，及視情況
- c) 60°C 下之 $\tan \delta < 0.25$ 。

對於輪胎面F， $\tan \delta$ 參數係可選的。此外，一般且關於輪胎面F，輪胎面之特徵可在於大於0.01之宏觀分散值V，如前所述(如藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於10 μm 之未分散碳黑粒子之面積百分比)。

【0043】對於一般輪胎面及輪胎面F，輪胎面可基於測試具有模數比、斷裂伸長百分比及 $\tan \delta$ 值，其中所測試輪胎面具有50 phr之量的碳黑。

【0044】對於一般輪胎面及輪胎面F，模數比可為5.61或更高、5.62或更高、5.63或更高、5.64或更高、5.65或更高、5.66或更高、5.67或更高、5.68或更高、5.69或更高、5.7或更高、大於5.8、或大於5.9、或大於6.0、或大於6.1、或大於6.2或大於5.65或大於5.75、例如5.61至6.25、或5.65至6.5、或5.63至6.2、或在該等範圍中之任一者之間之任一值。

【0045】對於一般輪胎面及輪胎面F，斷裂伸長百分比可為481或更高、482或更高、483或更高、484或更高、485或更高、490或更高、495或更高、500或更高、505或更高、510或更高、例如481至550、或485至525、或490至500或在該等範圍之一者內之其他值。

【0046】對於一般輪胎面及輪胎面F， $\tan \delta$ 可為小於0.25、或小於0.24、或小於0.23、或小於0.22、或小於0.21、或小於0.2、或小於0.19、或小於0.18、或小於0.17、或小於0.16、或小於0.15、例如0.09至0.249、或0.09至0.24、或0.09至0.23、或0.09至0.22、或大於0.09且小於0.24、或大於0.1且小於0.24、或0.1至0.24、或0.1至0.23、或0.11至0.23、0.09至0.145、或0.095至0.14、或0.095至0.13、或0.11至0.14、或0.09至0.13、或0.09至0.12、或0.10至0.14或0.10至0.13或在該等範圍中之任一者之間之任一值。

【0047】對於一般輪胎面及輪胎面F，宏觀分散值V可為0.011至0.149、或0.012至0.145、或0.014至0.145、0.015至0.14、0.02至0.14、0.03至0.14、0.04至0.14、0.03至0.06、0.02至0.12、0.02至0.11、0.02至0.1、0.02至0.09、0.02至0.08、0.02至0.07、0.02至0.06、0.011至0.099、大於0.01且小於0.1、0.011至0.099、或0.012至0.095、或0.012至0.09、或0.015至0.09、或0.02至0.09、或0.02至0.085、或0.02至0.08、或0.025至0.07或在該等範圍中之任一者之間之任一值。

【0048】對於輪胎面中之任一者(包括輪胎面A至F中之任一者)，填料可包含至少一種選自以下之材料：碳質材料、碳黑、二氧化矽、奈米纖維素、木質素、黏土、奈米黏土、金屬氧化物、金屬碳酸鹽、熱解碳、石墨烯、氧化石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管、單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、或其組合、及其經塗佈及經處理之材料或其任何組合。

【0049】對於輪胎面中之任一者(包括輪胎面A至F中之任一者)，填料可包含碳黑對二氧化矽重量比為以下之碳黑及二氧化矽：大於2.7:1、或大於2.8:1或大於2.9:1、或大於3:1、或大於3.5:1、或大於4:1、或大於4.5:1、或大於5:1、例如2.75:1至10:1或在該等範圍中之任一者內之其他重量比。

【0050】對於輪胎面中之任一者(包括輪胎面A至F中之任一者)，彈性體可選自天然橡膠、官能化天然橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、官能化苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、官能化聚丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、異丁烯基彈性體、聚氯丁二烯橡膠、腈橡膠、氫化腈橡膠、聚硫橡膠、聚丙烯酸酯彈性體、氟彈性體、全氟彈性體、聚矽氧彈性體或其兩種或以上之任一摻合物。

【0051】 對於輪胎面中之任一者(包括輪胎面A至F中之任一者)，輪胎面可進一步包含一或多種選自以下之橡膠用化學品：抗降解劑、加工助劑及活化劑、氧化鋅、脂肪酸、脂肪酸之鋅鹽、蠟、促進劑、樹脂及/或加工用油。可存在該等中之任一者或多者。

【0052】 對於輪胎面中之任一者(包括輪胎面A至F中之任一者)，輪胎面可具有作為填料或多種填料中之一者存在之碳黑。碳黑可具有STSA > 140 m²/g、或STSA > 150 m²/g、或110 m²/g至220 m²/g之STSA、或120 m²/g至180 m²/g之STSA、或140 m²/g至180 m²/g之STSA或150 m²/g至160 m²/g之STSA。填料(包括碳黑)之其他細節提供於下文且可用於輪胎面調配物中之任一者。

【0053】 本發明之輪胎面可利用以下製程步驟中之一或多者形成，以形成彈性體複合物，其然後可混煉於輪胎面調配物中且然後製作成輪胎面。本發明包括藉由本文所述製程中之任一者或其任何組合形成之任何輪胎面及/或輪胎。

【0054】 可使用如下製程步驟(1)來製造本發明之輪胎面：

(a) 向混合器中裝載材料，該等材料包含一或多種固體彈性體及一或多種濕填料，該等濕填料包含該(等)填料及以總濕填料重量計至少15重量%之液體；

(b) 在由至少一個溫度控制構件控制之混合器溫度下，視情況利用該等控制構件將溫度T_z設定在30°C至150°C之範圍內，且在至少50%混合之持續時間內至少0.6 m/s之混合器轉子尖端速度下，混合該等經裝載材料以形成混合物，同時藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體、視情況至少50重量%之液體；及

(c) 自混合器排出包含以至少20 phr之負載分散於彈性體中之填料之彈性體複合物材料，其中填料收率損失不超過10%，其中以總彈性體複合物重量計，該複合物具有不超過10重量%之液體含量。

【0055】 可使用如下製程步驟(2)來製造本發明之輪胎面：

(a) 向第一混合器裝載材料，該等材料包含一或多種固體彈性體及一或多種濕填料，該等濕填料包含該(等)填料及以總濕填料重量計至少15重量%之液體；

(b) 在一或多個混合步驟中，混合該等材料以形成混合物，及在該等混合步驟中之至少一者中，在至少50%之混合持續時間內以至少0.6 m/s之混合器轉子尖端速度實施該混合，同時藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體、視情況至少50重量%之液體；

(c) 自該第一混合器排出包含至少20 phr之分散於彈性體中之填料之混合物，其中該混合物之液體含量降低至小於初始液體含量之量，且其中該混合物具有在100°C至180°C範圍內之材料溫度；

(d) 向第二混合器裝載來自(c)之混合物並混合以獲得彈性體複合物，其中第二混合器係在以下條件中之至少一者下操作：

- (i) 5 psi或以下之撞錘壓力；
- (ii) 將撞錘提升至其最高位準之至少75%；
- (iii) 以浮動模式操作撞錘；
- (iv) 撞錘經定位使得其實質上不接觸混合物；
- (v) 混合器係無撞錘的；及/或
- (vi) 混合物之填充因子在25%至70%範圍內；及

(e) 自第二混合器排出彈性體複合物，該彈性體複合物具有以總彈性

體複合物重量計小於3重量%之液體含量。

【0056】 可在製造本發明輪胎面中使用或包括之製程之更具體實例係如下。

【0057】 製造本發明輪胎面之一種方法可包含：

(a) 提供濕式混合複合物，該濕式混合複合物係藉由以下製備：

(i) 向具有一或多個轉子之混合器裝載至少一固體彈性體及濕填料，該濕填料包含填料及基於濕填料之總重量以15%至65重量%範圍內之量存在之液體；

(ii) 在一或多個混合步驟中，混合該至少該固體彈性體及該濕填料以形成混合物，及在該等混合步驟中之至少一者中實施該混合，其中該混合器具有至少一個設定為65°C或更高之溫度Tz之溫度控制構件，及藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體；及

(iii) 自混合器排出濕式混合複合物包含以至少20 phr之負載分散於彈性體中之填料，其中填料收率損失不超過10%，其中該濕式混合複合物具有基於該複合物之總重量不超過5重量%之液體含量；

(b) 在至少一個混合階段中，將該濕式混合複合物混煉於輪胎面調配物中；及

(c) 將該輪胎面調配物製作成輪胎面。

【0058】 製造本發明輪胎面之另一方法可包含：

(a) 提供濕式混合複合物，該濕式混合複合物係藉由以下製備：

(i) 向混合器裝載包含至少50 wt%天然橡膠之至少一固體彈性體及濕填料，該濕填料包含填料及基於濕填料之總重量以至少15重量%之量存在之液體，其中以乾重計，該至少該固體彈性體及該濕填料之填充因子不超

過68%，

(ii) 在一或多個混合步驟中，混合該至少該固體彈性體及該濕微粒填料以形成混合物，及在該等混合步驟中之至少一者中，在由至少一個溫度控制構件控制之混合器溫度下實施該混合，及藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體；

(iii) 自混合器排出包含以至少20 phr之負載分散於彈性體中之填料之該複合物，其中填料收率損失不超過10%，其中基於該複合物之總重量，該複合物具有不超過10重量%之液體含量；

(b) 在至少一個混合階段中，將該濕式混合複合物混煉於輪胎面調配物中；及

(c) 將該輪胎面調配物製作成輪胎面。

【0059】 製造本發明輪胎面之其他方法可包含：

(a) 提供濕式混合複合物，該濕式混合複合物係藉由以下製備：

(i) 向混合器裝載至少一固體彈性體及濕填料，該濕填料包含填料及基於濕填料之總重量以至少15重量%之量存在之液體

(ii) 在一或多個混合步驟中，混合該至少該固體彈性體及該濕填料以形成混合物，及在該等混合步驟中之至少一者中，在由至少一個溫度控制構件控制之混合器溫度下利用一或多個轉子實施該混合，該一或多個轉子以至少0.6 m/s之尖端速度操作至少50%之混合時間，並藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體；及

(iii) 自混合器排出包含以至少20 phr之負載分散於彈性體中之填料之濕式混合複合物，其中填料收率損失不超過10%，其中基於該濕式混合複合物之總重量，該濕式混合複合物具有不超過10重量%之液體含量；

(b) 在至少一個混合階段中，將該濕式混合複合物混煉於輪胎面調配物中；及

(c) 將該輪胎面調配物製作成輪胎面。

【0060】 製造本發明輪胎面之甚至進一步方法可包含：

(a) 提供濕式混合複合物，該濕式混合複合物係藉由以下製備：

(i) 向具有一或多個轉子之第一混合器裝載至少一固體彈性體及濕填料，該濕填料包含填料及基於濕填料之總重量以至少15重量%之量存在之液體；

(ii) 在一或多個混合步驟中，混合該至少該固體彈性體及該濕填料以形成混合物，及在該等混合步驟中之至少一者中，在由至少一個溫度控制構件控制之混合器溫度下利用一或多個轉子實施該混合，該一或多個轉子以至少0.6 m/s之尖端速度操作至少50%之混合時間，及藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體，

(iii) 自該第一混合器排出包含以至少20 phr之負載分散於彈性體中之填料之混合物，其中基於該複合物之總重量，該混合物具有在1%至20重量%範圍內之液體含量，其中該複合物具有在100°C至180°C範圍內之材料溫度；

(iv) 在第二混合器中混合來自(iii)之混合物以獲得複合物，其中該第二混合器係在以下條件中之至少一者下操作：

- 5 psi或以下之撞錘壓力；
- 將撞錘提升至其最高位準之至少75%；
- 以浮動模式操作撞錘；
- 撞錘經定位使得其實質上不接觸混合物；

- 混合器係無撞錘的；及/或

- 混合物之填充因子在25%至70%範圍內；及

(v) 自該第二混合器排出濕式混合複合物，該濕式混合複合物具有基於該濕式混合複合物之總重量小於3重量%之液體含量；

(b) 在至少一個混合階段中，將該濕式混合複合物混煉於輪胎面調配物中；及

(c) 將該輪胎面調配物製作成輪胎面。

【0061】 製造本發明輪胎面之額外方法可包含：

(a) 提供濕式混合複合物，該濕式混合複合物係藉由以下製備：

(i) 向具有一或多個轉子之第一混合器裝載至少一固體彈性體及濕填料，該濕填料包含填料及基於濕填料之總重量以至少15重量%之量存在之液體；

(ii) 在一或多個混合步驟中，混合該至少該固體彈性體及該濕填料以形成混合物，及在該等混合步驟中之至少一者中，在由至少一個溫度控制構件控制之混合器溫度下實施該混合並在混合時間內施加至少2.5 kW/kg之平均比功率，及藉由蒸發自混合物去除至少一部分液體；

(iii) 自該第一混合器排出混合物包含以至少20 phr之負載分散於彈性體中之填料，其中該混合物之液體含量降低至小於步驟(ii)開始時之液體含量之量，且其中該混合物具有在100°C至180°C範圍內之材料溫度；

(iv) 在第二混合器中混合來自(iii)之混合物以獲得複合物，其中該第二混合器係在以下條件中之至少一者下操作：

- 5 psi或以下之撞錘壓力；

- 將撞錘提升至其最高位準之至少75%；

- 以浮動模式操作撞錘；
- 撞錘經定位使得其實質上不接觸混合物；
- 混合器係無撞錘的；及/或
- 混合物之填充因子在25%至70%範圍內；及

(v) 自該第二混合器排出複合物，該複合物具有基於該複合物之總重量小於3重量%之液體含量；

(b) 在至少一個混合階段中，將該濕式混合複合物混煉於輪胎面調配物中；及

(c) 將該輪胎面調配物製作成輪胎面。

【0062】 另外，如本文所用，術語「濕式混合複合物」意指自固體彈性體及濕填料藉由可選、進一步處理步驟與製程步驟(1)或製程步驟(2)或本文所述之其他製程中之任一者之設定的組合製造之彈性體複合物材料。其他處理步驟包括(但不限於)：

(a) 選擇填料，其中至少50 wt%或至少40 wt%之填料包含碳黑材料；及/或碳黑材料以30至150 phr之負載分散於彈性體中；及/或碳黑材料具有在60 m²/g至200 m²/g範圍內之STSA及/或在60 mL/100 g至120 mL/100 g範圍內之COAN；

(b) 選擇在彈性體複合物混合溫度下揮發之液體；及/或選擇包含水之液體；及/或選擇包含選自酸、鹼、鹽、表面活性劑及加工助劑之組分之液體；

(c) 選擇混合器條件以獲得至少1,400 KJ/Kg彈性體複合物之總混合比能；及/或將能量施加至混合器以獲得以彈性體複合物之kg乾重計0.01至0.14 kg/(min·kg)之液體時間平均釋放速率；及/或以彈性體複合物

之總重量計，不超過5 wt%之所排出彈性體複合物液體含量；

(d) 選擇間歇式、半連續及/或連續混合器及混合步驟；及/或自混合步驟及所排出彈性體複合物省略一或多種橡膠用化學品；及/或在5 psi或以下之撞錘壓力及/或在60°C至110°C之範圍內、或在65°C至100°C之範圍內或在50°C至100°C之範圍內之溫度 T_z 下操作第二混合器；及/或以50至70%之填充因子操作第一混合器；及/或

(e) 選擇混合器作為在以下條件中之至少一者下操作之第二混合器，及

(i) 5 psi或以下之撞錘壓力；

(ii) 將撞錘提升至其最高位準之至少75%；

(iii) 以浮動模式操作撞錘；

(iv) 撞錘經定位使得其實質上不接觸混合物；

(v) 混合器係無撞錘的；及/或

(vi) 混合物之填充因子在25%至70%範圍內。

【0063】 另外，如本文所用，術語「濕式混合複合物」意指自固體彈性體及濕填料藉由美國臨時專利申請案第62/857,779號及標題為「METHODS OF PREPARING A COMPOSITE HAVING ELASTOMER AND FILLER」之PCT申請案第PCT/US20/36168號(該等以引用方式併入本文中)中所揭示之任何製程製造之任何彈性體複合物材料。

【0064】 在本發明之描述中，除非另外規定，否則術語「橡膠」及「彈性體」可互換使用。除非另外規定，否則本文所用之術語「橡膠組合物」、「混煉膠」、「混煉橡膠」及「橡膠混煉膠」可互換使用，係指「已與各種成分摻和或混合之橡膠」且術語「混煉膠」係指「橡膠組合

物」。該等術語已為熟習橡膠混合或橡膠混煉工藝之技術者熟知。術語「phr」係指每100份橡膠或彈性體之乾重各別材料之份數。除非另外指示，否則術語「固化」及「硫化」或「硫化橡膠」可互換用於輪胎中之交聯橡膠混煉膠。

【0065】 本發明輪胎面之特徵在於優良填料分散。填料分散可藉由使用光學顯微鏡之技術以透射模式在固化或硫化橡膠混煉膠中量測，以測定代表大於10 μm 之未分散碳黑粒子之面積百分比之宏觀分散值「V」。該等複合物具有獨特產品屬性。本發明之輪胎面包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料(該填料包含至少一種碳黑)，其特徵可在於宏觀分散值V、模數比、斷裂伸長百分比或60°C下之 $\tan \delta$ ，如藉由以下實例中所述之典型工業測試方法所測定。

固體彈性體

【0066】 可用於濕填料複合物之固體彈性體可包括(但不限於)適於輪胎組件或輪胎面之任何固體形式之天然彈性體或合成彈性體。

【0067】 作為選項，用於本發明複合物之固體彈性體可為至少一種天然橡膠及其經處理及官能化之衍生物。例如，天然橡膠可經處理以化學或酶方式改質或減少各種非橡膠組分，或橡膠分子本身可經各種單體或其他化學基團(例如氯)改質。作為選項，可使用環氧化天然橡膠及氮含量至多0.3 wt%之天然橡膠，如PCT公開案第WO 2017/207912號中所述。本文可使用之天然橡膠之技術描述可廣泛獲得，例如Lippincott and Peto, Inc. (Akron, Ohio, USA)出版之Rubber World Magazine's Blue Book。用於本發明複合物之固體彈性體可為至少一種選自以下之彈性體：天然橡膠、官能化天然橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、官能化苯乙烯-丁二烯橡膠、

聚丁二烯橡膠、官能化聚丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、異丁烯基彈性體、聚氯丁二烯橡膠、腈橡膠、氯化腈橡膠、聚硫橡膠、聚丙烯酸酯彈性體、氟彈性體、全氟彈性體、聚矽氧彈性體及其摻合物。

【0068】 實例性彈性體包括(但不限於)橡膠、以下各項之聚合物(例如均聚物、共聚物及/或三聚物)：1,3-丁二烯、苯乙烯、異戊二烯、異丁烯、2,3-二烷基-1,3-丁二烯(其中烷基可為甲基、乙基、丙基等)、丙烯腈、乙烯、丙烯及諸如此類。彈性體可具有在約-120°C至約0°C範圍內之玻璃轉換溫度(Tg)，如藉由差示掃描量熱法(DSC)所量測。實例包括(但不限於)苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、天然橡膠及其衍生物(例如氯化橡膠)、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚(苯乙烯-共-丁二烯)及其任一者之充油衍生物。亦可使用任何上述物質之摻合物。特定適宜之合成橡膠包括：包含約10重量%至約70重量%苯乙烯及約90至約30重量%丁二烯之苯乙烯與丁二烯之共聚物，例如19份苯乙烯及81份丁二烯之共聚物、30份苯乙烯及70份丁二烯之共聚物、43份苯乙烯及57份丁二烯之共聚物及50份苯乙烯及50份丁二烯之共聚物；共軛二烯之聚合物及共聚物，例如聚丁二烯、聚異戊二烯、聚氯丁二烯及諸如此類，及該等共軛二烯與可與其共聚之含烯系基團之單體之共聚物，該等單體係例如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、丙烯腈、2-乙炔基-吡啶、5-甲基-2-乙炔基吡啶、5-乙基-2-乙炔基吡啶、2-甲基-5-乙炔基吡啶、經烯丙基取代之丙烯酸酯、乙炔基酮、甲基異丙炔基酮、甲基乙炔基醚、 α -亞甲基羧酸及其酯及醯胺，例如，丙烯酸及二烷基丙烯酸醯胺。亦適用於本文者係乙烯及其他高級 α -烯烴(例如丙烯、1-丁烯及1-戊烯)之共聚物。其他聚合物揭示於美國專利申請公開案

第2018/0282523號及歐洲專利2423253B1，其揭示內容以引用的方式併入本文中。其他聚合物包括聚矽氧基彈性體或具有聚矽氧及烴結構域之混雜系統。關於所使用並與濕填料混合之固體彈性體，可將固體彈性體視為乾燥彈性體或實質上乾燥彈性體。基於固體彈性體之總重量，固體彈性體之水含量(或水分含量)為5 wt%或以下，例如4 wt%或以下、3 wt%或以下、2 wt%或以下、1 wt%或以下、或0.1 wt%至5 wt%、0.5 wt%至5 wt%、1 wt%至5 wt%、0.5 wt%至4 wt%及諸如此類。固體彈性體可完全為彈性體(其中起始水含量為5wt%或以下)，或可為固體彈性體母料，其亦包括一或多種填料及/或其他組分。例如，固體彈性體可為以乾重計50 wt%至99.9 wt%彈性體以及0.1 wt%至50 wt%預分散於彈性體中之填料，其中除併入複合物中之濕填料以外亦存在預分散填料。

【0069】 關於所使用並與濕填料混合之固體彈性體母料，固體彈性體母料可被視為乾燥彈性體母料或實質上乾燥彈性體母料。固體彈性體母料之水含量(或水分含量)為5 wt%或以下、4 wt%或以下、3 wt%或以下、2 wt%或以下、1 wt%或以下、或0.1 wt%至5 wt%、0.5 wt%至5 wt%、1 wt%至5 wt%、0.5 wt%至4 wt%及諸如此類。

【0070】 固體彈性體母料(例如，起始固體彈性體母料)係包括一或多種填料及視情況其他組分之彈性體。例如，固體彈性體母料可包含1 phr至100 phr預分散於彈性體中之填料、或20 phr至80 phr預分散於彈性體中之填料、或30 phr至70 phr預分散於彈性體中之填料、或40 phr至60 phr預分散於彈性體中之填料及諸如此類。其他組分(例如，額外彈性體、抗氧化劑及其他橡膠用化學品及添加劑)可以0.1 phr至小於50 phr之量存在於固體彈性體中。固體彈性體母料可以任何量含有任何彈性體、任何填

料、任何添加劑及其任何組合，如本文所述及所例示且如此項技術中已知的。除所添加之濕填料以外，最終橡膠混煉膠中所含之總填料亦包括固體彈性體母料中之預分散填料。固體彈性體母料可為乾式及/或濕式混合複合物、或藉由乾燥母料製程製得之乾燥混合物或混煉膠。

【0071】 在濕填料與固體彈性體(或母料)組合之前、與其同時或之後，次要彈性體材料可與固體彈性體(或母料)組合。次要彈性體材料可為至少一種固體彈性體；至少一種額外固體彈性體母料。次要彈性體材料可包含選自本文所述或此項技術中已知之彈性體中之一或多者之與固體彈性體相同之彈性體或至少一種不同彈性體。次要彈性體材料可包含至少一種橡膠用化學品，如本文所述或此項技術中已知的。

填料

【0072】 在製備用於本發明輪胎面之橡膠混煉膠中，可使用濕式混合複合物。利用濕填料(例如包含填料及液體)之濕式混合複合物允許間歇時間及溫度經控制超過已知乾式混合製成可獲得之間歇時間及溫度，並提供其他益處，例如強化填料分散及/或促進橡膠-填料相互作用及/或改良橡膠混煉膠性能。當使用足夠液體以在與固體彈性體混合之前潤濕大部分或實質上全部填料表面時，濕填料可係有效的。一般而言且如此處所闡述，混合製程可藉由控制一或多個混合器或製程參數來管理，例如混合器表面溫度及/或轉子速度、填充因子、在混合週期之後期併入橡膠用化學品(若有)、複合物排出溫度及/或應用兩個或以上混合階段。

【0073】 製備濕式混合複合物之方法包括向橡膠混合器裝載或引入至少一固體彈性體及濕填料之步驟，例如a)一或多種固體彈性體及b)一或多種填料，其中至少一種填料或至少一種填料之一部分在與固體彈性體混

合之前已利用液體潤濕(濕填料)。固體彈性體與濕填料之組合在混合步驟期間形成混合物。方法進一步包括在一或多個混合步驟中實施該混合，其中藉由蒸發或混合期間發生之蒸發製程去除液體之至少一部分。濕填料之液體能夠藉由蒸發去除(且至少一部分能夠在所述混合條件下去除)且可為揮發性液體，例如在整體混合物溫度下揮發。舉例而言，液體在1 atm.下可具有60°C至110°C、60°C至100°C、60°C至90°C、90°C至110°C、90°C至100°C、95°C至120°C或95°C至110°C之沸點。舉例而言，揮發性液體可與在至少一部分混合期間可存在之油(例如，增量油、製程油)區分開，此乃因此類油應存在於排出之複合物中，且因此在大部分混合時間期間不會蒸發。

【0074】 關於濕填料，在一個實施例中，濕填料具有固體之稠度。較佳地，乾填料僅在一定程度上經潤濕，以使所得濕填料保持粉末、微粒、團粒、餅或糊狀物之形式、或類似稠度及/或具有粉末、微粒、團粒、餅或糊狀物之外觀。濕填料不能像液體那樣流動(例如在零施加應力下)。作為選項，濕填料可在25°C下維持在模製成一形狀時之形狀，無論其係個別粒子、團塊、團粒、餅或糊狀物。濕填料並非藉由液體母料製程製備之複合物，且亦非填料分散於固體彈性體中之任何其他預摻和複合物，其中彈性體為連續相。在另一實施例中，濕填料可為漿液。在另一實施例中，濕填料不為填料之漿液且不具有液體或漿液之稠度。

【0075】 在其乾燥狀態中，填料可含有少量吸附於其表面上之液體(例如水)。舉例而言，碳黑可具有1至3 wt%或4 wt%水分且經沈澱二氧化矽可具有4至7 wt%之水分含量。該等填料在本文中稱為乾燥或非潤濕填料。對於本發明濕填料而言，已將額外液體添加至填料且存在於填料之表

面上，包括液體可及之內表面或孔。在混合期間，當濕填料分散於固體彈性體中時，藉由蒸發去除至少一部分液體，且然後填料之表面可變得可與固體彈性體相互作用。濕填料可具有相對於濕填料之總重量至少20重量%之液體含量，例如相對於濕填料之總重量，以重量計至少30%、至少40%、至少50%、或以重量計20%至80%、30%至80%、30%至70%、30%至60%、40%至80%、40%至70%、40%至60%。

【0076】 用於潤濕填料之液體可為或包括水性液體，例如但不限於水。液體可包括至少一種其他組分，例如但不限於鹼、酸、鹽、溶劑、表面活性劑、偶合劑及/或加工助劑及/或其任何組合。

【0077】 作為選項，混合物可進一步包括一或多種非潤濕填料(例如未如本文所述潤濕之任何填料，例如乾填料，例如具有不超過10 wt%液體之填料)。

【0078】 用於製造濕填料複合物之填料可為與彈性體一起使用之任何習用填料，例如強化填料，包括(但不限於)碳黑、二氧化矽、包含碳黑之填料、包含二氧化矽之填料及/或其任何組合。填料可為微粒或纖維狀或片狀。舉例而言，微粒填料係由離散體製得。該等填料通常可具有3:1或以下、或2:1或以下或1.5:1或以下之縱橫比(例如長度對直徑)。纖維狀填料可具有例如2:1或以上、3:1或以上、4:1或以上或更高之縱橫比。通常，用於強化彈性體之填料具有微小(例如，幾百微米或以下)或奈米級(例如小於1微米)之尺寸。在碳黑之情形中，微粒碳黑之離散體係指自初級粒子形成之聚集體或團塊，且不為初級粒子本身。在其他實施例中，填料可具有片狀結構，例如，石墨烯及還原氧化石墨烯。

【0079】 用於本發明輪胎面之碳黑可為未經處理碳黑或經處理碳黑

或其混合物。填料可為或包括呈團粒、鬆散粉末、顆粒及/或團塊之形式的濕碳黑。濕碳黑可在(例如)製粒機、流化床或其他設備中形成為團粒、顆粒或團塊，以製作濕填料。

【0080】 用於本發明輪胎面之填料可經化學處理(例如化學處理之碳黑、化學處理之二氧化矽、矽處理之碳黑)及/或化學改質。填料可為或包括具有連接有機基團之碳黑。填料可具有一或多個存在於填料上之塗層(例如矽塗佈之材料、二氧化矽塗佈之材料、碳塗佈之材料)。填料可經氧化及/或具有其他表面處理。填料可包含至少一種選自以下之材料：碳質材料、碳黑、二氧化矽、奈米纖維素、木質素、奈米黏土、金屬氧化物、金屬碳酸鹽、熱解碳、再生碳、回收碳、rCB、石墨烯、氧化石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管、單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、或其組合或其相應經塗佈材料或化學處理材料。對二氧化矽、碳黑或可使用之其他填料之類型沒有限制。關於填料之更多細節提供於本文其他章節中。填料可為或包括碳黑與二氧化矽以任何重量比(例如1:99至99:1或25:75至75:25或45:55至55:45之重量比範圍)之摻合物。

【0081】 濕碳黑可為以下中之一或多者：

- 從未乾燥之碳黑團粒；及/或
- 經乾燥之碳黑團粒，其已在製粒機中利用例如水重新潤濕；及/或
- 經乾燥之碳黑團粒，其已經碾磨且然後在製粒機中利用水重新潤濕；及/或
- 經乾燥碳黑團粒與水之組合；及/或
- 鬆散粉末、顆粒或團塊與水之組合。

【0082】 在典型碳黑製造中，碳黑初始製成乾燥、細粒(鬆散)材料。鬆散的碳黑可藉由習用製粒方法進行緻密化，例如，藉由將碳黑與液體組合(例如添加水)並將混合物進給至針式製粒機中。針式製粒機為此項技術中熟知且包括美國專利第3,528,785號中所闡述之針式製粒機。然後將所得濕團粒在受控溫度及時間參數下加熱以自團粒去除液體，然後進一步處置及運輸。在替代製程中，碳黑團粒可藉由省略乾燥步驟之製程製造。在此一製程中，基於濕碳黑之總重量，經製粒碳黑含有至少20重量%之製程水。該等「從未乾燥之碳黑」團粒可在製粒之後直接用於所主張製程中。或者，已經乾燥之碳黑團粒(例如，市售碳黑團粒)可在製粒機中重新潤濕。團粒可在例如噴射磨機中經粒化、碾磨、分類及/或研磨。所得碳黑呈鬆散形式且可在水之存在下在製粒機中重新製粒或以其他方式壓縮或團聚以潤濕碳黑。或者，鬆散碳黑可利用此項技術已知之設備壓縮成其他形式，例如呈磚形物形式。作為另一選項，鬆散碳黑可藉由例如使用流化床、噴射器、混合器或旋轉鼓及諸如此類潤濕。在液體係水之情形中，從未乾燥之碳黑或已經重新潤濕之碳黑可相對於濕碳黑之總重量達成在20%至80%、30%至70重量%之範圍內或其他範圍(例如，55%至60重量%)之水含量。

【0083】 本發明輪胎面所用之碳黑可為任何等級之強化碳黑或半強化碳黑。ASTM級強化等級之實例係N110、N121、N134、N220、N231、N234、N299、N326、N330、N339、N347、N351、N358及N375碳黑。ASTM級半強化等級之實例係N539、N550、N650、N660、N683、N762、N765、N774、N787、N990碳黑及/或N990級熱碳黑。

【0084】 碳黑可具有在例如20 m²/g至250 m²/g或更高範圍內之任何

統計厚度表面積(statistical thickness surface area, STSA)，例如至少60 m²/g、例如60 m²/g至150 m²/g或70 m²/g至250 m²/g、或80 m²/g至200 m²/g或90 m²/g至200 m²/g、或100 m²/g至180 m²/g、110 m²/g至150 m²/g、120 m²/g至150 m²/g及諸如此類、140 m²/g至180 m²/g、150 m²/g至180 m²/g、140 m²/g至170 m²/g、150 m²/g至170 m²/g、140 m²/g至160 m²/g或150 m²/g至160 m²/g。STSA (統計厚度表面積)係基於ASTM測試程序D-6556測定(基於氮吸附量測)。

【0085】 碳黑可具有在約30 mL/100 g至約150 mL/100 g範圍內之壓縮油吸收值(compressed oil absorption number, COAN)，例如約30 mL/100 g至約125 mL/100 g、約30 mL/100 g至約115 mL/100 g、約50 mL/100 g至約150 mL/100 g、約50 mL/100 g至約125 mL/100 g、約50 mL/100 g至約115 mL/100 g、約70 mL/100 g至約150 mL/100 g、約70 mL/100 g至約125 mL/100 g、約70 mL/100 g至約115 mL/100 g、約80 mL/100 g至約150 mL/100 g、約80 mL/100 g至約125 mL/100 g、約80 mL/100 g至約115 mL/100 g或約80 mL/100 g至約100 mL/100 g。壓縮油吸收值(COAN)係根據ASTM D3493測定。作為選項，碳黑可具有在60 m²/g至1555 m²/g範圍內之STSA以及70 mL/100 g至115 mL/100 g之COAN。

【0086】 如所述，碳黑可為橡膠碳黑且尤其強化等級之碳黑或半強化等級之碳黑。亦可利用自Cabot Corporation獲得之Regal®、Black Pearls®、Spheron®、Sterling®、Propel®、Endure®及Vulcan®商標、自Birla Carbon獲得(先前自Columbian Chemicals獲得)之Raven®、Statex®、Furnex®及Neotex®商標以及CD及HV系列及自Orion

Engineered Carbons獲得(先前自Evonik and Degussa Industries獲得)之Corax®、Durax®、Ecorax®及Purex®商標及CK系列出售之碳黑及適用於橡膠或輪胎應用之其他填料以與各種實施方案一起使用。適宜之經化學官能化之碳黑包括揭示於WO 96/18688及US2013/0165560中之彼等，其揭示內容以引用方式併入本文中。可採用該等碳黑之任一者之混合物。具有超出ASTM等級及典型值之表面積及結構且選擇用於與橡膠混合之碳黑可用於本發明之輪胎面中，例如美國公開案第2018/0282523號中所述之彼此，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

【0087】 碳黑可為經氧化碳黑，例如使用氧化劑經表面處理之碳黑。氧化劑包括(但不限於)空氣、氧氣、臭氧、NO₂ (包括NO₂與空氣之混合物)、過氧化物(例如過氧化氫)、過硫酸鹽(包括過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨)、次鹵酸鹽(例如次氯酸鈉)、岩鹽、鹵酸鹽或高鹵酸鹽(例如亞氯酸鈉、氯酸鈉或高氯酸鈉)、氧化性酸(例如硝酸)及含有過渡金屬之氧化劑(例如高錳酸鹽、四氧化鐵、氧化鉻或硝酸銻銨)。亦可使用氧化劑之混合物，特定地氣態氧化劑(例如氧及臭氧)之混合物。另外，亦可使用利用其他表面改質方法以將離子基團或可離子化基團引入顏料表面上(例如氯化及磺醯化)製備之碳黑。可用以生成氧化碳黑之製程為業內已知且若干類型之氧化碳黑可商業購得。

【0088】 碳黑可為爐黑、氣黑、熱碳黑、乙炔黑、燈黑、電漿法碳黑、或再生碳黑(或rCB)、或含有含矽物種及/或含金屬物種之碳產物及諸如此類。出於本發明之目的，碳黑可為多相聚集體包含至少一個碳相及至少一個含金屬物種相或含矽物種相，即，矽處理之碳黑。在矽處理之碳黑中，含矽物種(例如矽之氧化物或碳化物)作為碳黑之固有部分遍及碳黑聚

集體之至少一部分分佈。矽處理之碳黑不為經塗佈或以其他方式改質之碳黑聚集體，而是實際上代表雙相聚集粒子。一個相係碳，其仍以石墨微晶及/或非晶型碳存在，而第二相係二氧化矽且可能其他含矽物種。因此，矽處理之碳黑之含矽物種相係聚集體之固有部分，其遍及聚集體之至少一部分分佈。ECOBLACK™矽處理之碳黑係自Cabot Corporation購得。該等矽處理之碳黑之製造及性質闡述於美國專利第6,028,137號中，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

【0089】 矽處理之碳黑可包括主要在碳黑之聚集體表面處之含矽區域，但仍為碳黑之一部分，及/或矽處理之碳黑可包括遍及碳黑聚集體分佈之含矽區域。矽處理之碳黑可經氧化。基於矽處理之碳黑之重量，矽處理之碳黑可含有約0.1%至約50重量%矽。該等量可為約0.5 wt%至約25 wt%、約1 wt%至約15 wt%矽、約2 wt%至約10 wt%、約3 wt%至約8 wt%、約4 wt%至約5 wt%或至約6 wt%，所有均基於矽處理之碳黑之重量。

【0090】 熟習此項技術者將認識到，與矽處理之碳黑之矽含量不同，粒子之表面亦可具有不同量之二氧化矽及碳黑。舉例而言，矽處理之碳黑之表面積可包括約5%至約95%二氧化矽，例如約10%至約90%、約15%至約80%、約20%至約70%、約25%至約60%、約30%至約50%、或約35%至約40%，例如最多約20%或最多約30%二氧化矽。二氧化矽在表面處之量可藉由如藉由碘值(ASTM D-1510)及氮吸附(即，BET，ASTM D6556)所量測之粒子表面積間之差異測定。

【0091】 作為另一選項，填料(例如碳黑)可經化學處理。舉例而言，碳黑可連接至少一個有機基團。連接可經由重氮反應發生，其中該至

少一個有機基團具有重氮鹽取代基，如例如在以下中詳細說明：美國專利第5,554,739號；第5,630,868號；第5,672,198號；第5,707,432號；第5,851,280號；第5,885,335號；第5,895,522號；第5,900,029號；第5,922,118號，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

【0092】 對於本發明之輪胎面而言，多於一種填料之組合可用於本發明之複合物或包含複合物之混煉膠。組合可包含橡膠強化之碳黑及二氧化矽，例如經沈澱二氧化矽，且組合可包含至少2.7至1.0之碳黑與二氧化矽之重量比。

【0093】 關於填料，一或多種類型之二氧化矽或二氧化矽之任一組合可用於本發明中任一組合中。二氧化矽可包括或可為經沈澱二氧化矽、發煙二氧化矽、矽膠及/或膠體二氧化矽。二氧化矽可為或包括未經處理之二氧化矽及/或化學處理之二氧化矽。二氧化矽可適於強化彈性體複合物且其特徵可在於布魯諾爾·埃米特·泰勒表面積(Brunaur Emmett Teller surface area, BET)為約20 m²/g至約450 m²/g；約30 m²/g至約450 m²/g；約30 m²/g至約400 m²/g；或約60 m²/g至約250 m²/g、約60 m²/g至約250 m²/g、約80 m²/g至約200 m²/g。高度可分散之經沈澱二氧化矽可在本發明方法中用作填料。高度可分散之經沈澱二氧化矽(「HDS」)應理解為係指具有在彈性體基質中解聚及分散之顯著能力之任何二氧化矽。該等分散測定可以已知方式藉由電子或光學顯微鏡於彈性體複合物之薄切片上進行觀察。商業級HDS之實例包括來自WR Grace & Co之Perkasil® GT 3000GRAN二氧化矽、來自Evonik Industries之Ultrasil® 7000二氧化矽、來自Solvay S.A.之Zeosil® 1165 MP、1115 MP, Premium及1200 MP二氧化矽、來自PPG Industries, Inc.之Hi-Sil® EZ 160G二氧化矽及來

自Evonik Industries之Zeopol® 8741或8745二氧化矽。亦可使用習用非HDS之經沈澱二氧化矽。商業級習用經沈澱二氧化矽之實例包括來自WR Grace & Co之Perkasil® KS 408二氧化矽、來自Solvay S.A.之Zeosil® 175GR二氧化矽、來自Evonik Industries之Ultrasil® VN3二氧化矽及來自PPG Industries, Inc.之Hi-Sil® 243二氧化矽。亦可使用具有表面連接矽烷偶合劑之經沈澱二氧化矽。商業級化學處理之經沈澱二氧化矽之實例包括來自PPG Industries, Inc.之Agilon®400、454或458二氧化矽及來自Evonik Industries之Coupsil二氧化矽，例如Coupsil® 6109二氧化矽。

【0094】 儘管如上所述填料中之液體量可同樣適用於二氧化矽，但作為更特定實例，當二氧化矽部分地以濕填料或全部以濕填料使用時，基於總濕填料之重量或僅基於所存在濕二氧化矽之重量，二氧化矽可具有以下量存在之液體：約25 wt%至約75 wt%、例如約30%至約75%、約40%至約75%、約45%至約75%、約50%至約75%、約30%至約70%、約40%至約70%、約45%至約70%、約50%至約70%、約30%至約65%、約40%至約65%、約45%至約65%、約50%至約65%、約30%至約60重量%、約40%至約60%、約45%至約60%或約50%至約60重量%。

【0095】 通常，二氧化矽(例如二氧化矽粒子)之二氧化矽含量為至少20 wt%、至少25 wt%、至少30 wt%、至少35 wt%、至少40 wt%、至少50 wt%、至少60 wt%、至少70 wt%、至少80 wt%、至少90 wt%、或幾乎100 wt%或100 wt%或約20 wt%至約100 wt%，所有均基於粒子之總重量。該(等)二氧化矽中之任一者可經化學官能化，例如以具有連接或吸附之化學基團，例如連接或吸附之有機基團。可使用二氧化矽之任何組合。二氧化矽可部分或完全為具有疏水表面之二氧化矽，其可為具疏水性

之二氧化矽或藉由處理(例如化學處理)使二氧化矽之表面疏水而變得疏水之二氧化矽。疏水表面可藉由利用不具有離子基團之疏水矽烷(例如, 雙-三乙氧基甲矽基丙基四硫化物)化學改質二氧化矽粒子來獲得。用於此處之適宜疏水表面處理之二氧化矽粒子可自商業來源獲得, 例如Agilon® 454二氧化矽及Agilon® 400二氧化矽, PPG Industries。本文中可使用具有低表面矽醇密度之二氧化矽, 例如在超過150°C之溫度下經由(例如)煨燒製程藉助去羥基化獲得之二氧化矽。自沈澱製程以餅或糊狀物形式獲得且未經乾燥之中間形式之二氧化矽(從未乾燥之二氧化矽)可作為濕填料直接添加至混合器中, 由此消除複雜的乾燥及沈澱二氧化矽之習用製造中所用之其他下游加工步驟。

【0096】 在任何實施例及任何步驟中, 偶合劑可在任一步驟中(或在多個步驟或位置中)引入, 只要偶合劑有機會分散於複合物中即可。偶合劑可為或包括一或多種矽烷偶合劑、一或多種鋁酸鹽偶合劑、一或多種鈦酸鹽偶合劑、一或多種硝基偶合劑或其任一組合。偶合劑可為或包括雙(3-三乙氧基甲矽基丙基)四硫烷(例如來自Evonik Industries之Si 69、來自Struktol Company之Struktol SCA98)、雙(3-三乙氧基甲矽基丙基)二硫烷(例如來自Evonik Industries之Si 75及Si 266、來自Struktol Company之Struktol SCA985)、3-氰硫基丙基-三乙氧基矽烷(例如來自Evonik Industries之Si 264)、 γ -巰基丙基-三甲氧基矽烷(例如來自Evonik Industries之VP Si 163、來自Struktol Company之Struktol SCA989)、 γ -巰基丙基-三乙氧基矽烷(例如來自Evonik Industries之VP Si 263)、二新烷醇根基二(3-巰基)丙酸根基-O,N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-二胺基己烷,S-(3-(三乙氧基矽基)丙基)硫代辛酸鋁(例如來自Momentive,

Friendly, WV之NXT偶合劑)及/或化學上相似或具有一或多個相同化學基團之偶合劑。商業名稱之偶合劑之額外特定實例包括(但不限於)來自Momentive之NXT Z及NXT Z-50、來自Evonik Industries之VP Si 363。本文所述之偶合劑可用於提供二氧化矽之疏水表面改質(預偶合或預處理之二氧化矽)。應理解,可將彈性體、添加劑及額外複合物之任何組合在(例如)混煉機中添加至彈性體複合物。

【0097】 所形成彈性體複合物中存在之二氧化矽之量(以每百份橡膠之份數或phr表示)可為約0 phr至約200 phr、約1 phr至約200 phr、或1 phr至10 phr、或1 phr至20 phr、或1 phr至25 phr、或5至190 phr、或10至180 phr、或約15 phr至約180 phr、約55 phr至約150 phr、約10 phr至約100 phr、約20 phr至約150 phr、約30 phr至約100 phr、約25 phr至約100 phr、約25 phr至約80 phr、約35 phr至約115 phr、約35 phr至約100 phr、約40 phr至約110 phr、約40 phr至約100 phr、約40 phr至約90 phr、約40 phr至約80 phr及諸如此類。

【0098】 其他填料揭示於美國公開案第2018/0282523號及歐洲專利2423253B1中,其揭示內容以引用的方式併入本文中。

【0099】 加載於濕填料複合物或胎面橡膠混煉膠中之填料(例如,濕填料單獨或濕填料與其他填料)之量可在30 phr至150 phr範圍內,例如約5 phr至100 phr、10 phr至100 phr、20 phr至100 phr、30 phr至100 phr、40 phr至100 phr、50 phr至100 phr、或5 phr至70 phr、10 phr至70 phr、20 phr至70 phr、30 phr至70 phr、35 phr至70 phr、40 phr至70 phr、5 phr至65 phr、10 phr至65 phr、20 phr至65 phr、30 phr至65 phr、35 phr至65 phr、40 phr至65 phr、5 phr至60 phr、10 phr至60 phr、20 phr至60

phr、30 phr至60 phr、35 phr至60 phr、40 phr至60 phr、5 phr至50 phr或在該等範圍中之一或多者內或以外之其他量。其他範圍包括約15 phr至約180 phr、約20 phr至約150 phr、約25 phr至約80 phr、約30 phr至約150 phr、約35 phr至約115 phr、約35 phr至約100 phr、約40 phr至約100 phr、約40 phr至約90 phr、約40 phr至約80 phr、約29 phr至約175 phr、約40 phr至約110 phr、約50 phr至約175 phr、約60 phr至約175 phr及諸如此類。填料可為本文所揭示之任何填料，例如碳黑、二氧化矽或經矽處理之碳黑，無論其係單獨還是與一或多種其他填料一起。

【0100】 作為實例，碳黑可以在30 phr至70 phr、或40 phr至65 phr或40 phr至60 phr範圍內之負載分散於彈性體中。作為更特定實例，在彈性體為單獨天然橡膠或與一或多種其他彈性體一起且填料為單獨碳黑或與一或多種其他填料(例如二氧化矽或經矽處理之碳黑)一起之情況下，碳黑可以在30 phr至70 phr、或40 phr至65 phr或40 phr至60 phr範圍內之負載分散於天然橡膠中。

【0101】 本發明之輪胎及胎面可利用藉由固化某些濕式混合複合物製備之混煉膠製得。該等複合物可藉由在一或多個步驟或添加中向混合器裝載固體彈性體及濕填料來製得。固體彈性體可經磨碎並使其達到約90°C或100°C或更高之溫度，然後將濕填料裝載於混合器中。或者，固體彈性體可與至少一部分濕填料一起磨碎至約90°C或100°C或更高之溫度，然後開始填料之任何實際分散。

【0102】 關於混合，混合可在一個或多個混合步驟中實施。當至少將固體彈性體及濕填料裝載於混合器中並將能量施加至驅動混合器之一或多個轉子之混合系統時，開始混合。該一個或多個混合步驟可在裝載步驟完成

之後發生，或可與裝載步驟重疊任何時間長度。出於本發明之目的，在混合步驟完成之前完成裝載步驟。

【0103】 在混合期間，至少部分地藉由蒸發去除所引入混合物及/或濕填料中存在之至少一些液體。作為選項，自混合物去除之任何液體的大多數(以wt%計)係藉由蒸發發生。舉例而言，基於混合期間所去除液體之總重量，至少50 wt%液體係藉由蒸發去除。所去除液體之總重量可自濕填料之液體含量與自混合器中排出時保留在複合物中之任何液體加上複合物自混合器排出時存在於混合器中或自混合器中排出之任何液體之間的差來確定。舉例而言，在排出複合物時，亦可與複合物一起或在複合物中或藉助混合器中設置之出口排出額外液體(例如未蒸發之液體)。藉由蒸發去除之液體可代表裝載至混合器中之濕填料中所含總液體之至少70 wt%、至少80 wt%、或51 wt%至100 wt%或51 wt%至95 wt%。作為選項，一或多個混合步驟或階段可藉由擠壓、壓緊及/或絞擰或其任何組合進一步自混合物去除一部分液體。

【0104】 關於可用加工於製備複合物之混合器，可利用能夠將填料與固體彈性體組合(例如混合在一起或混煉在一起)之適宜混合器。混合器可為間歇式混合器或半連續或連續混合器。可利用混合器與製程之組合，且混合器可以串聯序列使用及/或與其他加工設備整合。混合器可為密閉或封閉式混合器或開放式混合器、或擠出機或連續混煉機或捏合混合器或其組合。混合器可能夠將填料併入固體彈性體中及/或能夠將填料分散於彈性體中及/或使填料分佈於彈性體中。用於生產橡膠混煉膠之市售混合器中之任一者或組合均可用於本發明方法中。

【0105】 典型間歇混合室之頂部可藉由氣動或液壓活塞(通常稱為

「浮動配重」或「撞錘」)升高及降低。將撞錘提升以進給材料(例如至少固體彈性體及濕填料)，並降低以對混合物施加壓力並將混合物限制在混合室內。通常，批料之填充因子及撞錘壓力經選擇，以使撞錘可到達其最低位置，以最小化撞錘與轉子間之間隙，此可實現良好填料分散。撞錘高於其最小位置之垂直距離稱為「撞錘偏轉」。

【0106】 混合器可具有一或多個轉子(至少一個轉子)。舉例而言，每一轉子可在其自身圓柱形室內旋轉，該圓柱形室可連接至其他轉子之室。軸係由能量(電能)施加至其之混合系統控制。轉子可視為將能量賦予混合物及/或形成混合物之組分的裝置。轉子可設計成具有蒸汽或水或其他流體之內部迴路或通道，用於冷卻及/或加熱。至少一個轉子或一或多個轉子可為螺桿型轉子、相互嚙合型轉子、相切型轉子、捏合轉子、用於擠出機之轉子、賦予顯著總比能之輥磨機或製縐磨機(creper mill)。

【0107】 一或多個混合步驟可為單一混合步驟，例如一階段或單階段混合步驟或製程，其中混合係在以下條件中之一或多者下實施：混合器溫度中之至少一者係由溫度控制構件控制且一或多個轉子以至少0.6 m/s之尖端速度操作至少50%之混合時間，或將至少一個溫度控制構件設定為65°C或更高之溫度 T_z ，或混合係在混合器達到指示溫度之前實質上不存在一或多種橡膠用化學品之情況下實施。在某些情形中，在單一階段或單一混合步驟中，複合物可以不超過10重量%之液體含量排出。在其他實施例中，可實施兩個或以上混合步驟或混合階段，只要混合步驟中之一者係在所述條件中之一或多者下實施即可。

【0108】 作為選項，利用多階段混合，與僅利用材料之第一階段混合之複合物相比，第二或任一數量之後續混合階段均可改良混煉膠(或複

合物)性質。換言之，可將自單一階段混合形成之複合物與自額外階段混合製程(例如經受第二階段)形成之複合物相比較。當利用多階段混合時，可改良複合物性質(例如 $\tan \delta$ 及/或模數比)中之一或多者。與來自僅單一階段混合之複合物相比，改良可為一或多種性質之5%、10%或15%或以上改良。此改良可獨立於所用填料之類型且獨立於所用彈性體之類型獲得。

【0109】 在某些實施例中，方法包含經由(例如)使用至少一個溫度控制構件在受控混合器溫度下實施混合。控制混合器溫度係指控制混合器之至少一個表面的溫度。作為選項，混合器溫度可在裝載及混合步驟中之至少一者期間經控制。溫度-控制構件可為在混合器上及/或內部或以其他方式與混合器相關聯(例如連接至混合器)之溫度-控制裝置，其加熱或冷卻混合器之至少一個表面及/或一或多個部件。

【0110】 溫度-控制構件可為(但不限於)傳熱流體穿過混合器之一或多個部件中之通道的流動或循環。舉例而言，傳熱流體可為水或傳熱油。舉例而言，傳熱流體可流動穿過轉子、混合室壁、撞錘及下落門。

【0111】 至少一個溫度控制構件之溫度可經設定並例如藉由一或多個溫度控制單元(「TCU」)維持。此設定溫度或TCU溫度在本文中亦稱為「 T_z 」。在溫度-控制構件併入傳熱流體之情形中， T_z 係流體自身溫度之指示。由溫度控制構件端視 T_z 所提供之加熱或冷卻傳遞至混合器之至少一個表面或混合器之一或多個部件；加熱係傳遞至或來自至少一個表面且然後至或來自混合器中之材料，以影響混合物或其一部分之容積溫度，例如混合物之局部溫度。

【0112】 混合器可具有位於混合器之不同部件處之熱電偶，以提供該(等)混合器部件或混合物之溫度的更準確量測。

【0113】 最佳Tz值可基於填料類型選擇。舉例而言，對於包含碳黑之填料及矽處理之碳黑(例如至少50%、至少75%、至少90%或所有或實質上所有填料均為碳黑)，Tz可具有本文所述之值，例如65°C或更高或65°C至100°C。當填料為二氧化矽時，Tz值可在40°C至100°C範圍內，例如40°C至90°C、40°C至80°C、40°C至75°C、50°C至100°C、50°C至90°C、50°C至80°C或50°C至75°C。

【0114】 混合步驟期間施加至混合物之能量可藉助混合器設定及製程控制來控制。舉例而言，在間歇式混合器中，總比能慮及每kg複合物(以乾重計)在固體彈性體及/或濕填料之裝載與排出之間施加至轉子的能量。對於連續混合器，總比能係在穩態條件下每kg輸出(以乾重計)之能量輸入。對於具有多階段混合之製程，總比能係每一混合製程之比能的總和。總比能之確定較佳不包括用於成型或形成排出之複合物所用能量之量(例如，不包括輥磨複合物之能量)。如本文所定義，所得「總比能」係每質量複合物(以乾重計)施加至混合系統以驅動一或多個轉子之能量 E_R (例如電能)。此總比能亦可指定為 E_{TOTAL} 。如本文所述，本發明製程在所選操作條件下提供總比能，使較長混合時間與合理時間內水之蒸發或去除達到平衡。

【0115】 作為選項，製程包含在混合步驟中之至少一者中實施混合，使得所得總比能為至少1,400 kJ或至少1,500 kJ/kg複合物，例如至少1,600 kJ/kg、至少1,700 kJ/kg、至少1,800 kJ/kg、至少1,900 kJ/kg、至少2,000 kJ/kg、至少2,500 kJ/kg或至少3,000 kJ/kg。作為選項，總比能可在約1,400 kJ/kg複合物或約1,500 kJ/kg複合物(或每kg混合器中存在之混合物)至約10,000 kJ/kg複合物(或每kg混合器中存在之混合物)之範圍

內，例如2,000 kJ/kg至約5,000 kJ或1,500 kJ/kg至8,000 kJ/kg、1,500 kJ/kg至7,000 kJ/kg、1,500 kJ/kg至6,000 kJ/kg、1,500 kJ/kg至5,000 kJ/kg、1,500 kJ/kg至3,000 kJ/kg、1,600 kJ/kg至8,000 kJ/kg、1,600 kJ/kg至7,000 kJ/kg、1,600 kJ/kg至6,000 kJ/kg、1,600 kJ/kg至5,000 kJ/kg、1,600 kJ/kg至4,000 kJ/kg、1,600 kJ/kg至3,000 kJ/kg或該等範圍中任一者中之其他值。

【0116】 作為選項，製程包含在混合步驟中之至少一者中實施混合，使得一或多個轉子以至少0.5 m/s之尖端速度操作至少50%之混合時間或以至少0.6 m/s之尖端速度操作至少50%之混合時間。輸入至混合系統中之能量至少部分地係至少一個轉子之速度及轉子類型之函數。慮及轉子直徑及轉子速度之尖端速度可根據以下等式計算：

$$\text{尖端速度, m/s} = \pi \times (\text{轉子直徑, m}) \times (\text{旋轉速度, rpm}) / 60。$$

【0117】 由於尖端速度在混合過程中可有所變化，作為選項，在至少50%之混合時間內(例如至少60%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%、至少95%或實質上所有混合時間)達成至少0.5 m/s或至少0.6 m/s之尖端速度。尖端速度在至少50%之混合時間或上文所列示混合之其他部分內可為至少0.6 m/s、至少0.7 m/s、至少0.8 m/s、至少0.9 m/s、至少1.0 m/s、至少1.1 m/s、至少1.2 m/s、至少1.5 m/s或至少2 m/s。尖端速度可經選擇以最小化混合時間，或為0.6 m/s至10 m/s、0.6 m/s至8 m/s、0.6至6 m/s、0.6 m/s至4 m/s、0.6 m/s至3 m/s、0.6 m/s至2 m/s、0.7 m/s至4 m/s、0.7 m/s至3 m/s、0.7 m/s至2 m/s、0.7 m/s至10 m/s (例如對於至少50%之混合時間或本文所述之其他混合時間)。在替代方案中或另外，尖端速度可經選擇以最大化生產量。

【0118】 濕式混合複合物可自混合器中排出，其中填料以至少20 phr之負載分散於彈性體中，其中填料收率損失不超過10%，且液體含量不超過總複合物之10重量%。排出(間歇混合中之「傾卸」)可基於所選擇之時間或溫度或比能或能量參數進行，以最小化橡膠降解。在一個實施例中，混合時間可自完成裝載至排出時間之時段確定。對於間歇式密閉混合器，混合時間可自撞錘下行時間(撞錘在最低位置處操作並完全關閉之時間)確定。在其他實施例中，撞錘之最低位置(即，其完全落座位置)可允許一定量之撞錘偏轉。混合時間並不涵蓋裝載額外組分(例如，裝載彈性體及/或填料之一或多個額外部分)時之時間段。作為選項，對於連續混合器，標稱混合時間(或滯留時間)可根據混合器室體積及體積產率計算。

【0119】 作為選項，排出係基於界定之混合時間發生。開始混合與排出之間之混合時間可為約1分鐘或以上、例如約1分鐘至40分鐘、約1分鐘至30分鐘、約1分鐘至20分鐘、或1分鐘至15分鐘、或5分鐘至30分鐘、或5分鐘至20分鐘、或5分鐘至15分鐘、或1分鐘至12分鐘、或1分鐘至10分鐘、或3分鐘至30分鐘或其他時間。或者，對於間歇式密閉混合器，撞錘下行時間可用作參數以監測間歇混合時間之時間。舉例而言，撞錘下行時間可在3分鐘至30分鐘、3分鐘至20分鐘、3分鐘至10分鐘、5分鐘至30分鐘、5分鐘至20分鐘、5分鐘至10分鐘之範圍內。

【0120】 作為選項，排出係基於傾卸或排出溫度發生。舉例而言，混合器可具有在以下範圍內之傾卸溫度：120°C至180°C、120°C至190°C、130°C至180°C、例如140°C至180°C、150°C至180°C、130°C至170°C、140°C至170°C、150°C至170°C及在該等範圍內或以外之其他溫度。

【0121】 基於複合物之總重量，排出複合物可具有不超過10重量%

之液體含量，如以下方程式中所示：

複合物之液體含量% = $100 * [\text{液體質量}] / [\text{液體質量} + \text{乾複合物之質量}]$

【0122】 排出之濕式混合複合物之液體含量基於複合物之總重量可不超過10重量%，例如基於複合物之總重量不超過9 wt%、不超過8 wt%、不超過7 wt%、不超過6 wt%、不超過5 wt%、不超過2 wt%或不超過1 wt%。基於在製程結束時自混合器排出之複合物之總重量，此量可在約0.1 wt%至10 wt%或約0.5 wt%至9 wt%或約0.5 wt%至約7 wt%之範圍內。基於複合物之總重量，液體含量(或「水分含量」)可為複合物中所存在液體之量測重量%。視情況，混合器中可存在額外液體，該液體未留在排出之複合物中。此過量液體不為針對複合物所計算之任何液體含量的一部分。

【0123】 填料收率損失係基於彈性體中填料之理論最大phr (假設裝載至混合器之所有填料均併入複合物中)減去所排出複合物中填料之經量測phr來確定。將由於填料至彈性體中之較差併入而在複合物表面上存在之鬆散填料包括在填料收率損失中。此量測量可自熱重分析(TGA)獲得。因此，填料收率損失(%)係計算如下：

$$[((\text{理論phr填料}) - (\text{經量測phr填料})) / ((\text{理論phr填料}))] \times 100$$

【0124】 作為選項，濕填料及包含天然橡膠之固體彈性體之填充因子(以乾重計)可不超過70%或不超過68%，例如在60%至70%、60%至68%或65%至68%之範圍內。該等條件可用於包含至少50%、至少75%、至少90%或至少95%天然橡膠之固體彈性體，例如天然橡膠與至少一種額外彈性體(例如，聚丁二烯及/或苯乙烯-丁二烯橡膠或如本文所揭示之其他

彈性體)之摻合物。

【0125】 作為選項，液體釋放之速率(包括但不限於混合期間液體自複合物之蒸發速率)可量測為每kg複合物液體之時間平均釋放速率，且此速率可為0.01至0.14 kg/(min·kg)或0.01至0.07 kg/(min·kg)或其他低於或高於此範圍之速率。此釋放速率可為在混合期間藉由任何方式去除之液體之總體釋放速率或可為僅藉由蒸發之釋放速率。在水性液體之情形中，蒸發速率可視為蒸汽釋放或蒸汽釋出速率。小於0.01 kg/(min·kg)之釋放速率通常可反映需要較長時間段來去除液體，例如在Tz小於65°C及/或比能位準小於1,500 kJ/kg,及/或尖端速度小於0.5 m/s或小於0.6 m/s下。大於0.15 kg/(min·kg)之釋放速率可反映較短混合時間。非最佳化時間平均釋放速率可導致差的分散及橡膠性質。

【0126】 作為選項，可控制最大壓力。若混合器係具有撞錘之間歇式混合器，則可藉由控制施加至撞錘圓柱體之壓力來影響混合器室內部之壓力。

【0127】 作為選項，可使用多階段混合製程以利用至少兩個混合步驟或階段來製造濕式混合複合物。該兩個(或更多個)混合步驟可視為具有第一混合步驟或階段及至少第二混合步驟或階段之多步驟或多階段混合。多階段混合製程中之一或多者可為間歇、連續、半連續及其組合。

【0128】 對於多階段製程，製備複合物之方法包括藉由本文所述方法中之任一者將至少a) 一或多種固體彈性體及b) 一或多種填料裝載或引入至第一混合器之步驟，其中至少一種填料或至少一種填料之一部分係如本文所述之濕填料(例如，包含填料及基於濕填料之總重量以至少15重量%之量存在之液體之濕填料)。固體彈性體與濕填料之組合在此混合步驟

期間形成混合物或複合物，其可視為第一混合步驟或階段。方法進一步包括在此第一混合步驟中將混合物混合至使得至少一部分液體藉由蒸發或在混合期間發生之蒸發製程去除之程度。此第一混合步驟(在一或多個混合步驟中)或階段係使用先前所闡述形成複合物之製程中的一或多者實施，應瞭解在第一混合步驟後自混合器排出之混合物(例如，排出之混合物)無需具有不超過10 wt%之液體含量。換言之，利用多階段製程，自第一混合器(或第一混合步驟)完成第一混合所產生之混合物可具有高於10 wt%之液體含量，但與在第一混合步驟開始時經組合固體彈性體及濕填料之液體含量相比，液體含量(以wt%計)確實減少，例如減少至小於任何後續混合步驟開始時之液體含量之量，例如減少至少50重量%。

【0129】 該方法然後包括在至少第二混合步驟或階段中利用相同混合器(即，第一混合器)及/或利用與第一混合器不同之第二混合器混合或進一步混合混合物。

【0130】 在第一混合後，針對多階段混合所實施之進一步混合步驟可利用本文所述之第一混合步驟中利用之混合程序或參數或步驟中之一或多者。因此，在實施進一步混合步驟或階段時，在進一步混合階段中可使用與第一混合器相同或不同之混合器設計及/或相同或不同之操作參數。先前針對第一混合步驟所述之混合器及其選項及/或先前針對混合步驟所述之操作參數可視情況用於進一步或第二混合步驟(例如，如本文所述包括在至少50%之時間內至少0.5 m/s或在至少50%之時間內至少0.6 m/s之尖端速度及/或50°C或更高、60°C或更高或65°C或更高之 T_z 之混合步驟)。因此，本發明提供在多階段混合中製備複合物之方法，其中以下參數中之一或多者可用於混合步驟中之至少一者、混合步驟中之至少兩者或所有混

合步驟：

在該混合期間，將至少一個溫度控制構件設定為65°C或更高之溫度Tz；及/或

在該混合期間，一或多個轉子係以至少0.5 m/s之尖端速度操作至少50%之混合時間，實施該混合使得所得總比能為至少1500 kJ/kg複合物；及/或

視情況在該裝載(a)或該混合(b)期間添加至少一種選自抗降解劑及偶合劑之添加劑，且視情況在混合器達到120°C或更高之溫度後添加一或多種橡膠用化學品；及/或

在混合器達到指示溫度之前，該裝載(a)及該混合(b)係在實質上不存在一或多種橡膠用化學品之情況下實施；及/或

該混合器具有填充因子，且該至少固體彈性體及濕填料之填充因子(以乾重計)不超過72%。

【0131】 在第二混合器中混合期間，可減輕撞錘壓力，此可在(例如)以下條件中之一或多者下發生：

(i) 撞錘可落座，但基本上不對撞錘施加壓力，例如5 psi或以下之壓力。

(ii) 撞錘提升至其最高位準之至少75%。一些混合器允許撞錘定位於某些高度處。與提升至其最高位準或完全打開位置(此係將材料裝載於混合器中之撞錘的典型位置)之撞錘相比，在完全落座位置中之撞錘處於其最高位準之0%。定位於其最高位準之至少75%之高度的撞錘係例如至少80%、至少85%、至少90%、至少95%、或完全提升至其最高位準(100%)，確保撞錘與裝載於混合器中之彈性體之間之最小接觸。

(iii) 在沒有將壓力施加至混合室時，某些撞錘可作為浮動配重操作，例如，浮動模式。儘管撞錘可接觸彈性體，但所施加壓力最小。

(iv) 撞錘經定位使得其實質上不接觸混合物。若內容物具有低填充因子，例如低至25%，則可無需將撞錘高度定位至其最高位準之至少75%。撞錘可定位於一定高度處，以使其實質上不接觸混合物，例如，不超過10% (以面積計)之撞錘表面接觸混合物，例如，不超過5%之撞錘表面，或0%之撞錘表面不接觸混合物。

(v) 選擇未配備撞錘之混合器。

(vi) 以乾重計，混合物之填充因子在以下範圍內：25%至70%、例如25%至60%、25%至55%、25%至50%、25%至45%、25%至40%、30%至70%、30%至60%、30%至55%、30%至50%、30%至45%、30%至40%、35%至70%、35%至60%、35%至55%、35%至50%、35%至45%或35%至40%。藉由控制填充因子，可不必操縱撞錘操作或位置。

【0132】 作為選項，在複合物自第二混合器排出之後，複合物可藉由例如在第一或第二混合器、或第三混合器中混合來經受額外素煉。

輪胎、胎面及混煉膠

【0133】 胎面及輪胎可藉由對熟習此項技術者將顯而易見之各種方法進行混煉、構造、成型、模製及固化。

【0134】 本發明之輪胎面可包含一或多種橡膠混煉膠，其經擠出成一或多個疊加之彈性體層，例如在輪胎胎體或環束層及接觸路面之外層或行駛面之間之內層或下層。可使用疊加於行駛面或內層內部之一或多個額外層或分區層。或者，本發明之輪胎面可包含多區彈性體層。舉例而言，跨越輪胎面之軸向區可在赤道面中利用一種橡膠混煉膠製造且在橫向、外

平面中利用一或多種不同橡膠混煉膠製造。可在一或多個胎面內層中採用類似分區構造。空隙(花紋溝或胎紋細縫)之體積在多區構造中可有所變化，而在此等區中沒有或未選擇不同橡膠混煉膠。彈性體層之厚度可有所變化。本發明之複合物可用於胎面之外層及多區胎面之赤道面區之橡膠混煉膠中，以改良在輪胎操作期間最大應力區域中之耐磨性及橡膠性能，而不會產生過多熱蓄積。

【0135】 另外，本發明之輪胎及輪胎面可包含在內胎面及胎體構造之胎肩區域中利用複合物製得之橡膠混煉膠，在胎肩區域中機械應力往往較高，尤其在卡車及重型運載工具中。該等橡膠混煉膠之區或胎圈可與例如在胎面內層之較低機械應力部分中之極低 $\tan \delta$ 、優良的熱蓄積橡膠混煉膠一起用於多區內層設計中。在該等胎肩區域中使用本發明亦有助於輪胎翻修，由此延長卡車及其他重型運載工具輪胎之有用輪胎壽命。

【0136】 除本發明之複合物以外，本發明胎面及輪胎之橡膠混煉膠亦可包含例如塑化劑(包括加工用油及樹脂)、顏料、抗氧化劑、抗臭氧蠟、基於硫及/或過氧化物及/或雙馬來醯亞胺之交聯系統、包含一氧化鋅及硬脂酸之交聯活化劑、增量油、一或多種用於覆蓋二氧化矽之試劑(例如烷氧基矽烷、多元醇或胺)。

【0137】 熟習此項技術者易於理解，橡膠組合物(例如自本發明之複合物製得之彼等)將藉由橡膠混煉技術中通常已知之方法進行混煉，例如將硫可硫化成分橡膠與各種常用橡膠添加劑混合，例如固化助劑(例如硫)、活化劑、阻滯劑及促進劑、加工助劑(例如橡膠加工用油、樹脂(包括增黏樹脂)、二氧化矽及塑化劑)、填料、顏料、脂肪酸、氧化鋅、蠟、抗氧化劑及抗臭氧劑、膠溶劑及強化材料(例如強化粒子、纖維、顆粒及

片狀物，例如碳黑及二氧化矽)及其組合。如熟習此項技術者已知，端視硫可硫化及經硫硫化材料(橡膠)之預期用途，選擇以上提及之添加劑且通常以有效量使用並在混合製程之最佳階段處將其併入混煉膠中。

【0138】 橡膠混煉膠可使用石蠟基、芳香族或環烷油來填充，其中增量油之數量介於0與50 phr之間。作為本發明複合物允許之選項，增量油及樹脂可以較低量、例如橡膠混煉膠之5 phr或以下或2 phr或以下使用，以在橡膠混煉膠及輪胎面中產生較佳機械性質及耐磨性並改良具有極低含量之油或樹脂之混煉膠之加工性。

【0139】 當用於混煉膠中時，脂肪酸(例如硬脂酸)可以約0.5至約3 phr之量添加。氧化鋅之典型量可為約1至約5 phr。蠟之典型量可為約1至約5 phr。可使用微晶蠟。解膠劑之典型量可為約0.1至約1 phr。典型解膠劑可為例如五氯苯硫酚及二苯甲醯胺基二苯基硫化物。

【0140】 硫化係在硫磺化劑之存在下實施。適宜硫磺化劑之實例包括元素硫(自由硫)或供硫磺化劑，例如胺二硫化物、聚合多硫化物或硫烯烴加合物。較佳地，硫磺化劑係元素硫。如熟習此項技術者所知，硫磺化劑係以約0.5至約4 phr之範圍或甚至在一些情況中高達約8 phr之量使用，其中約1.5至約2.5 phr、有時約2至約2.5 phr之範圍係較佳的。

【0141】 促進劑用於控制硫化所需之時間及/或溫度並改良硫化橡膠之性質。在一個實施例中，可使用單一促進劑系統，即，主要促進劑。主要促進劑可以約0.5至約4 phr、較佳約0.8至約2.5 phr範圍內之總量使用。在另一實施例中，可使用主要促進劑與次要促進劑之組合，其中次要促進劑係以較少量(約0.05至約3 phr)使用，以活化及改良硫化橡膠之性質。該等促進劑之組合預期可對最終性質產生協同效應且可比任一促進劑單獨使

用所產生之最終性質更佳。另外，可使用延遲作用促進劑，其不受正常加工溫度影響，但在普通硫化溫度下產生令人滿意的固化。亦可使用硫化阻滯劑。

【0142】 可使用之促進劑之適宜類型係胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋蘭姆(thiuram)、次磺醯胺、二硫代胺基甲酸鹽及黃原酸鹽。較佳地，主要促進劑係次磺醯胺。若使用第二促進劑，則次要促進劑較佳係胍、二硫代胺基甲酸鹽或秋蘭姆化合物。

【0143】 在實踐中，胎面橡膠組合物可例如在密閉橡膠混合器中在至少一個非生產性混合步驟中、通常至少一個、經常兩個獨立且個別之準備性密閉橡膠混合步驟或階段之連續系列來製備，其中首先將複合物與任何額外填料或彈性體或其他添加劑(「小量料(smalls)」)混合，然後在密閉橡膠混合器中或視情況在開放式粉碎混合器上進行最後混合步驟(「生產性」混合步驟)，其中將固化劑(硫及硫硫化促進劑)在較低溫度下且實質上較短時間段內摻和。

【0144】 通常在每一密閉橡膠混合步驟之後，將橡膠混合物(組合物)自橡膠混合器去除並冷卻至低於40°C之溫度，例如冷卻至在約20°C至約40°C範圍內之溫度，且然後添加回至密閉橡膠混合器中用於下一連續混合步驟或階段。在非生產性混合階段、隨後在生產性混合階段中之該等溫度選擇及處置技術已為熟習此項技術者所熟知。

【0145】 最終橡膠組合物之混合可藉由此一連續混合製程完成。該等成分可在至少兩個階段中混合，即，至少一個「非生產性」或準備性階段，隨後生產性混合階段。最終固化劑通常係在生產性或最終混合階段中混合，在該階段中，混合通常在低於先前非生產性混合步驟之混合溫度之

溫度(最高或最終溫度)下發生。

【0146】 預期輪胎面或其他組件之形成係藉由習用手段完成，例如藉由擠出或壓延或模製橡膠組合物以提供經成型、未硫化橡膠製品或組件(例如輪胎面層)或準備組裝之完整胎面。該等形成及製造操作已為熟習此項技術者熟知。

【0147】 應理解，作為製成品之輪胎係藉由使其組件之總成在適宜模具中在升高之溫度(例如140°C至170°C)及升高之壓力下成型及固化來製備。

【0148】 一般而言，且對於本文所述輪胎面中之任一者，包括輪胎面中之一者之輪胎係本發明之另一態樣。

【0149】 可將輪胎及輪胎面裝配至運載工具，例如但不限於，裝載重負載並以持續速度行駛之運載工具，例如卡車、曳引機、拖車或公共汽車。

【0150】 舉例而言，本發明輪胎可為具有子午線胎體增強件及具有彈性體材料(即，橡膠混煉膠)之額外層或區之胎面之充氣輪胎，其意欲裝配至裝載重負載並以持續速度行駛之運載工具，例如卡車、曳引機、拖車或公共汽車。

【0151】 或者，輪胎及輪胎面可裝配至諸如以下之運載工具：輕卡車、客車、高性能運載工具、機車、越野車輛、重機械運載工具、飛機及其他運載工具，包括裝配有履帶之運載工具，該等履帶具有安裝於其上之橡膠胎面。

【0152】 本發明之輪胎及填料、彈性體及/或其他參數之特定實例包括以下。

【0153】 輪胎可為越野或重機械運載工具輪胎，且胎面包含60-100 phr彈性體，其包含至少一種天然或合成聚異戊二烯；及至少40 phr填料，其包含至少一種BET為至少130 m²/g且COAN不大於115 ml/g之碳黑。

【0154】 輪胎可為越野或重機械運載工具輪胎，且胎面進一步包含至少一種苯乙烯丁二烯共聚物、或丁二烯聚合物或其組合。

【0155】 輪胎可為越野或重機械運載工具輪胎，且胎面包含60-100 phr彈性體，其包含至少一種天然或合成聚異戊二烯；及至少40 phr填料，其包含至少一種BET為至少130 m²/g且COAN不大於115 ml/g之碳黑及5-10 phr之至少一種二氧化矽。例如，輪胎可為越野或重機械運載工具輪胎，且胎面進一步包含至少一種BET大於150 m²/g、OAN小於100 ml/g且COAN小於90 ml/g之碳黑。

【0156】 輪胎可為高性能運載工具或機車輪胎，且胎面包含100 phr彈性體，其包含至少一種選自溶液苯乙烯丁二烯共聚物及丁二烯聚合物之聚合物及其組合；及至少40 phr填料，其包含至少一種STSA為150至220 m²/g之碳黑及至少一種BET為150至200 m²/g之二氧化矽。

【0157】 輪胎可為卡車或公共汽車輪胎，且胎面包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少30 phr填料，該填料包含至少一種STSA為至少115 m²/g且COAN小於110 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【0158】 輪胎可為卡車或公共汽車輪胎，且胎面包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及45-60 phr填料，該填料包含至少一種STSA為至少115 m²/g且COAN小於110 ml/g之碳黑及1-25 phr之至

少一種二氧化矽填料。

【0159】輪胎可為卡車或公共汽車輪胎，且胎面包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少30 phr填料，該填料包含至少一種BET大於150 m²/g、OAN小於100 ml/g且COAN小於90 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【0160】輪胎可為卡車或公共汽車輪胎，且胎面之胎肩組分包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET為至少120 m²/g且COAN小於110 ml/g之碳黑及1-20 phr之至少一種二氧化矽填料。

【0161】輪胎可為卡車或公共汽車輪胎，且胎面之胎肩組分包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET大於150 m²/g、OAN小於100 ml/g及COAN小於90 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【0162】輪胎可為胎面之下層，其包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體、聚丁二烯彈性體或其組合，及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET小於100 m²/g且I₂值小於110 g/kg之碳黑。

【0163】輪胎可為具有包含至少20 phr填料之輪胎面之輪胎，該填料包含至少一種選自以下之碳黑：經表面改質碳黑、氧化碳黑、多相聚集體碳黑(例如ECOBBLACK™材料)及表面氫含量為至少2000 ppm之碳黑。

【0164】作為選項，濕式混合複合物可用於或經產生用於(例如，以形成欲併入之硫化橡膠)輪胎而非輪胎面之各個部分，例如在充氣輪胎以及非充氣輪胎或實心輪胎中，基部、底胎面、氣密層、輪胎胎側、輪胎胎側插入物(tire sidewall insert)、輪胎之鋼絲貼膠(wire-skim)及翻修輪胎之

緩衝膠。

【0165】 在一些實施例中，本文所述之複合物及調配物用於或經產生用於(例如以形成欲併入之硫化橡膠)各種輪胎設計中，例如彼此闡述於以下中者：美國專利第3,157,218號號；第第6,247,512號；第8,936,056號；第9,713,943號；第10,308,073號；第6,540,858號；第9,649,883號；第8,302,643號；第9,713,942號；第8,720,508號；第8,939,183號；第9,387,728號；第9,783,004號；第10,245,891號；第10,336,140號；第7,028,734號；第7,735,533號；第8,695,662號；第8,936,056號；第10,399,386號；第10,543,718號；US公開專利申請案第2019/0351716號及第2020/0070577號；及WO 2018/122496A1；WO 2014/102136A1；WO 2019/092361A1；及WO 2019/122618A1，所有均以整體引用的方式併入本文中。

【0166】 關於本發明，任何「選項」或「可選特徵」均可與其他可選特徵組合。本文揭示內容提及某些說明性實例，但應理解，該等實例僅以實例方式而非以限制方式呈現。儘管論述實例性實例，但上文詳細說明之意圖應解釋為涵蓋可屬由額外解釋內容所界定之本發明精神及範圍內之實例之所有修改、替代及等效物。

【0167】 本揭示內容中所有引用之參考文獻之整體內容在不與本揭示內容相矛盾之程度上以引用的方式併入本文中。

【0168】 本發明可包括上文所述及/或下文申請專利範圍中各種特徵或實施例之任何組合，如在句子及/或段落中所闡述。將本文中所揭示特徵之任何組合視為本發明之一部分且關於可組合特徵不意欲進行限制。

【0169】 自考量本說明書及實踐本文所揭示之本發明，本發明之其

他實施例對於熟習此項技術者將顯而易見。意欲將本說明書及實例僅視為例示性的，其中本發明之真正範圍及精神係藉由以下申請專利範圍及其等效內容來指示。

實例

【0170】 實例闡述濕式混合複合物(母料)之製備、自該等母料製得之混煉膠及本發明(樣品E1、E3)及比較材料(樣品C1及C2)之相應硫化輪胎面。

實例1至3

製備樣品E1濕式混合複合物

【0171】 對於用於製備用於本發明輪胎面(樣品E1)之橡膠混煉膠的濕式混合複合物，濕碳黑係藉由以下獲得：噴射研磨N234碳黑團粒(Vulcan® 7H碳黑，自Cabot Corporation獲得)，及在針式製粒機中重新製粒並利用逆滲透(RO)處理之水潤濕乾燥、經研磨碳黑。濕碳黑之水含量在濕碳黑之54-60重量%範圍中。

【0172】 使用濕碳黑及固體天然橡膠之濕式混合複合物的混合係在兩階段混合製程中以51 phr之目標填料負載實施。用以形成複合物之第一階段混合係根據表1A中之混合方案在Kobelco BB-72相切型混合器中實施，該混合器裝配有4WN轉子且淨容量為66.2 L。將所得混合物轉移至裝配有固定刀之TSR-125雙螺桿傾卸式擠出機(Kobelco Kobe Steel Group)用於進一步加工並排出至第二混合器用於第二階段之混合。第二階段之混合係根據表1B中之混合方案在裝配有6WI轉子之Kobelco BB-16相切型混合器(14.4 L容量)實施，其中完成素煉及水蒸發以獲得複合物，採用自動控制單元以藉由改變混合器rpm來維持混合物之溫度(在135°C之設定點)。

將所得混合物轉移至裝配有輥模之雙螺桿傾卸式擠出機(Kobelco Kobe Steel Group)用於轉換成複合物之片材。使用標準等級RSS3天然橡膠(Von Bundit Co., Thailand)，且在第一階段混合期間添加抗降解劑(2 phr 6PPD)。

表1A

濕式混合複合物- E1樣品第一階段製程

混合步驟描述	混合器rpm
將橡膠添加至BB-72混合器	45
素煉橡膠至120 s或110°C之較早者	45
經20 s添加1/2填料	60
混合至120 s或130°C之較早者	80
經20 s添加1/4填料	60
混合至120 s或130°C之較早者	80
經20 s添加1/4填料並在撞錘下行時再混合20 s	60
混合至155°C	80
經20 s添加6PPD	60
混合，直至175°C之目標傾卸溫度	80

表1B

濕式混合複合物- E1樣品第二階段製程

混合步驟描述	混合器rpm
經20-35 s將第一階段複合物添加至BB-16相切型混合器	35
利用經提升之撞錘素煉90 s	35
利用經提升之撞錘在135°C之自動溫度控制下素煉；混合390 s	可變的： 35-50

製備樣品C2乾式混合複合物

【0173】如下表2及4-5中所述實施比較乾式混合複合物與混煉膠之混合及混煉。除非另外指示，否則所用橡膠係標準等級RSS3天然橡膠

(Von Bundit Co., Thailand)。

製備樣品C1固體彈性體母料

【0174】 C1比較固體彈性體母料樣品係藉由美國專利第8,586,651號實例2之液體母料製程製備，如下所註明者除外。

【0175】 彈性體乳膠(經稀釋且經去污泥之MVL Field Latex)具有28 wt%之乾橡膠含量且填料漿液含有13-14 wt%碳黑(Vulcan® 7H碳黑(N234級)，自Cabot Corporation, Boston, MA獲得)。調整流速以在期望生產速率下產生50 phr之目標最終碳黑負載。所得複合物之平均碳黑負載位準係50.8 phr。將去水複合物素煉，與2 phr抗氧化劑(6PPD)混合並在連續混煉機(Farrel Unimix連續混合器(FCM)，配備有兩個#15轉子；在190-320 rpm下操作，Farrel Corporation, Ansonia, CT)中乾燥並進一步在開放磨機上素煉、冷卻並乾燥。

【0176】 將所得固體彈性體母料複合物根據表3中之調配物及表2及4中所示之製程進行混煉。

混煉膠製備

【0177】 如下表2及4-5中所述實施所有混煉膠混合製程。使用320公升相互嚙合型混合器(Harburg Feudenberger GK 320)及55升公相互嚙合型混合器(具有Interswirl轉子之Carter 55 L相互嚙合型)用於混合複合物及混煉膠批料。比較實例C1及C2之第一階段混合係使用320L混合器完成且下游混合操作係使用55L混合器完成。本發明樣品E1之所有混合階段均使用55L混合器進行。混合階段經選擇以在最終混煉膠中達成在6565至80 MU (在100°C下ML(1+4))範圍內之期望慕尼黏度(Mooney viscosity)值。

【0178】 混煉膠(C1、E1及C2樣品)之第一階段混合係如表2中所闡

釋進行。

表2

第一階段混煉膠混合

說明	C1 50phr	E1 50phr	C2 50phr
混合器大小(L)	320	55	320
填充因子, %	60	70	60
TCU, °C	40	40	40
轉子速度, rpm	25	30	35
撞錘壓力, 巴(bar)	7.0	5.5	7.0
時間(s)			
添加複合物/彈性體	0s	0s	0s
添加2/3 CB			30s
掃除, 添加1/3 CB			120s
添加小量料	30s	30	180s
掃除	90s	90s	240s
傾卸 (溫度)	180s (不超過130°C)	180s (不超過140°C)	300s (不超過160°C)

【0179】 排出之複合物在固化前之水含量係使用水分天平(型號：HE53, 製造商：Mettler Toledo NA, Ohio)量測。將複合物切成小片(大小：長度、寬度、高度 < 5 mm)並將2至2.5 g材料置於可棄式鋁盤/板上，將該可棄式鋁盤/板放置於水分天平內部。在125°C下記錄重量損失30 min。在30 min結束時，複合物之水分含量記錄為：

$$\text{複合物之水分含量} = \left(\frac{\text{初始重量} - \text{最後重量}}{\text{初始重量}} \right) * 100。$$

【0180】 複合物中之碳黑負載係藉由熱重分析(型號Q500單元, 製造商：TA Instruments, DE)測定。使用約15-20 mg橡膠樣品。首先將樣品在氮氣氛下以30°C/min自室溫加熱至125°C並等溫30 min以去除水分，然後以30°C/min加熱至550°C並等溫5 min以測定橡膠含量。在氣氛切換至空氣後，然後將樣品以30°C/min加熱至800°C並等溫15 min，以測定碳黑

(CB)含量及其他殘餘物。然後基於橡膠及CB含量資料計算CB負載。

【0181】 使用以下測試來獲得每一硫化輪胎面之橡膠性質：

- 100%伸長率下之拉伸應力(M100)及300%伸長率下之拉伸應力(M300)係藉由ASTM D412在23°C (RT)、50%相對濕度下評估。tan δ係在10Hz下在0.5%應變下以拉伸模式藉由動態力學分析溫度掃描量測。結果係在60°C之溫度下報告。

胎面混煉程序

【0182】 根據表3中之調配物製得最終混煉膠。如表2及4中所闡釋，將該等調配物混合。

【0183】 為將C2乾式混合複合物轉換成混煉膠及硫化輪胎面，如表5中所述實施至少一個額外混合階段。

【0184】 用於所有調配物中之組分包括碳黑填料(Vulcan® 7H (N234)碳黑，自Cabot Corporation獲得)、抗氧化劑6PPD [N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-苯二胺]及TMQ、標準橡膠等級之氧化鋅、硬脂酸及硫及TBBS促進劑，所有均自Akrochem, Akron, Ohio獲得。固體乾燥RSS3天然橡膠具有< 1 wt%之水分含量。

表3

輪胎面之混煉調配物

組分 (phr, 以乾重計)	C1, E1, C2
NR/碳黑複合物	100/50
6PPD	2.5
TMQ	1.5
氧化鋅	3.0
硬脂酸	2.0
蠟珠粒	1.5
TBBS	1.4
硫	1.2

表4

階段2混煉膠混合

說明	C1 50phr	E1 50phr	C2 50phr
混合器大小	55	55	55
填充因子，%	68	68	70
TCU，℃	30	30	40
轉子速度，rpm	25	25	30
撞錘壓力，巴	3.4	3.4	5.5
時間(s)			
添加複合物	0s	0s	0s
添加固化劑	0s	0s	-
掃除	45s	45s	-
傾卸	90s	90s	180s
最終慕尼 黏度	67	74	

表5

階段3-4混合：C2乾式混合

說明	乾式混合 50phr 第3階段	乾式混合 50phr 第4階段
混合器大小(L)	55	55
填充因子，%	70	68
TCU，℃	40	30
轉子速度，rpm	30	25
撞錘壓力，巴	5.5	3.4
時間(s)		
添加複合物	0s	0s
添加固化劑	-	0s
掃除	-	45s
傾卸	180s	90s
最終慕尼 黏度	-	73

利用胎面混煉膠C1、E1及C2製得之輪胎

【0185】藉由已知製程實施輪胎利用本發明之胎面混煉膠及比較混煉膠之製造。

【0186】使用ORBITREAD®輪胎翻修裝置(McNeil & NRM, Inc., Akron, Ohio)及製程來構建輪胎(輪胎大小：195/55R15)。輪胎係藉由此項技術中已知之標準技術進行構建及固化，其包括以下步驟：(1) 將新市售輪胎經打磨以去除胎面混煉膠；(2) 將橡膠混煉膠擠出並施加至經打磨輪胎；(3) 根據固化曲線、輪胎溫度輪廓之熱電偶量測值及輪胎硫化行為之建模，使用預定固化條件(固化時間)在150°C下固化具有所施加膠條之輪胎。

【0187】表6闡釋試驗性C1、E1及C2固化輪胎面之測試性質、以及針對一系列32種經設計用於重型運載工具(例如卡車)之比較商業輪胎面量測之相同性質，該等輪胎面分別含有天然橡膠及碳黑作為唯一橡膠及強化填料。

表6

輪胎面性質

	NR/碳黑 phr	60°C下之tan δ	%斷裂伸長率, RT	M300/M100, RT
輪胎面C1、E1、C2				
C1	50	0.09	490	6.00
E1	50	0.10	490	5.73
C2	50	0.14	530	5.43
商業輪胎面				
1	49	0.09	430	5.07
2	54	0.08	410	5.44
3	51	0.09	430	5.42
4	52	0.09	380	4.93

	NR/碳黑 phr	60°C 下之tan δ	%斷裂伸長率, RT	M300/M100, RT
5	52	0.08	480	5.07
6	50	0.08	450	5.94
7	50	0.10	390	4.67
8	46	0.08	470	6.09
9	50	0.11	460	5.31
10	51	0.10	390	5.10
11	55	0.13	400	5.10
12	51	0.09	400	5.10
13	48	0.10	530	5.26
14	47	0.05	441	4.87
15	56	0.13	450	5.57
16	49	0.07	430	5.54
17	47	0.10	460	5.17
18	52	0.10	400	4.88
19	50	0.09	500	5.55
20	45	0.10	520	5.49
21	54	0.10	430	5.51
22	46	0.07	440	5.40
23	51	0.11	470	6.09
24	50	0.09	460	5.71
25	53	0.07	400	5.22
26	47	0.06	380	5.25
27	49	0.10	450	5.39
28	55	0.10	430	5.42
29	51	0.07	400	5.69
30	55	0.08	380	5.52
31	53	0.09	400	5.52
32	51	0.1	470	5.49

【0188】 表6之資料展示，根據本發明含有天然橡膠及濕碳黑之輪胎面混煉膠具有：(a) 較藉由習用乾式混合製程製備之比較實例C2高之拉

伸應力比率(M300/M100)，及(b) 較其低之 $\tan \delta$ 值；及(a) 與藉由液體母料製程製備之比較實例 C1 相當之斷裂伸長率及 (b) 與其接近之 M300/M100值，同時具有藉由消除液體母料之複雜性及侷限性所達成之顯著濕式混合複合物加工優點。

【0189】 表6之資料進一步展示，相對於自具有相似填料負載位準以及相當之強化等級之碳黑填料之天然橡膠/碳黑調配物製得之寬範圍商業卡車輪胎面混煉膠，本發明之輪胎面具有以下各項之組合：(a) 較高斷裂伸長率及在除兩個以外之所有情況中，較高拉伸應力比率 (M300/M100)；及(b) 較低或相當的 $\tan \delta$ 值。

實例4

胎面混煉膠中之填料分散

【0190】 藉由以下方法量測利用實例1-3之混煉膠製得之輪胎面以及包含可相當之橡膠調配物之商業卡車輪胎面樣品中之碳黑填料分散之品質。經硫化混煉膠之宏觀分散係藉由胎面樣品中之V指示，即，藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10 \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比。

宏觀分散測試方法：

【0191】 宏觀分散特徵係藉由光學顯微鏡以透射模式測定。將橡膠樣品之冷凍切片機切片($1 \mu\text{m}$ 厚度)利用金剛石刀在PTPC PowerTome超薄切片機儀器(RMC Boeckeler)上進行切割。將切片放置於載玻片上以 $0.65 \mu\text{m}$ /像素之解析度以及 0.55 mm^2 之視野進行透射光學成像。每一樣品獲取至少10個光學影像，其中每一影像均自同一樣品之不同切片獲得。影像首先藉由利用基於高斯模糊(Gaussian blur)之偽平場校正對影像之不均勻背景進行校正進行處理。使用邊緣保留之雙邊濾波器降低影像噪聲，且在需

要時應用影像對比度增強。影像中之暗物件及亮物件分別代表未分散之粒子及空隙，而灰色影像背景代表具有良好分散之碳黑之橡膠區域。藉由使用適宜全域或局部臨限值方法進行影像分割以自影像分離物件，此創建分別表示未分散粒子及空隙之兩個二進制影像。將影像濾波及分割最佳化，以確保藉由分割後影像與原始影像之間之視覺比較來充分界定空隙與未分散粒子之邊界。然後自其各別二進制影像分析未分散粒子之大小分佈。未分散粒子之大小係使用二進制影像中相應物件之面積當量直徑來確定，其中面積當量直徑係： $\text{面積當量直徑} = (4 * \text{暗物件之面積} / \pi)^{1/2}$ 。如本文所用，術語「粒子」代表碳黑團塊粒子，而非碳黑之個別初級粒子。大於10 μm 之未分散碳黑粒子之面積百分比(值「V」)顯示於表7中。

表7

輪胎面混煉膠填料分散特徵

比較及試驗性 輪胎面	碳黑 phr	二氧化矽 Phr	未分散碳黑粒子>10 μm 之面積% (V)
C1 (實例1-3)	50	0	0.006
E1 (實例1-3)	50	0	0.035
E3 (實例5)	40	10	0.046
商業 卡車輪胎面 (phr NR/BR/SBR)			
66-1 40/30/30	48	0	1.05
66-2 80/20/0	46	3	0.93
66-3 100/0/0	50	2	0.19
66-4 80/20/0	40	8	0.28

【0192】 在觀察宏觀分散特徵時，相對於本發明之樣品E1，樣品C1 (即，比較液體母料樣品)具有較佳宏觀分散，如由小數量之未分散大顆粒所指示。本發明之輪胎面具有較C1液體母料樣品多之未分散大填料粒

子，但與所有市售胎面比較樣品相比具有更佳之分散性及更少之未分散大填料粒子。儘管相對於藉由已知製程製得以提供優良碳黑宏觀分散及伴隨之用於輪胎面之優良橡膠材料性質之樣品C1展現略少之有益宏觀分散特徵，但本發明之樣品E1意外地顯示與樣品C1相當之橡膠性質，如由表6中所闡釋之資料所指示。

【0193】 與本發明之樣品E1相對於相當之商業輪胎面具有優良宏觀分散特徵相一致，樣品E1之橡膠材料性質優於比較之商業胎面混煉膠之彼等。

實例5

具有彈性體與填料之摻合物的胎面混煉膠

濕式混合複合物製備

【0194】 在此實例中，使用兩種彈性體(自RCMA Group, Singapore獲得之RSS1天然橡膠及自Lanxess, Germany獲得之Buna® CB 22丁二烯橡膠，NR/BR比率為80/20 phr)及兩種填料(自Cabot Corporation獲得之PROPEL®X25碳黑及自Solvay USA Inc., Cranbury, NJ獲得之ZEOSIL® Z1165 MP沈澱二氧化矽)之摻合物來製備樣品E3，即濕式混合複合物。製備兩份濕式混合複合物(部分A及部分B)以製造E3樣品混煉膠。將水含量為濕碳黑之55-58重量%之從未乾燥碳黑團粒與天然橡膠混合以製備表8A中所闡釋之部分A調配物。為製得表8A中所闡釋之部分B調配物，將Z1165 MP二氧化矽(5-7%水分)置於5加侖(gallon)容器中並緩慢添加水(經逆滲透處理)，同時利用安裝至Ika實驗室用混合器之Warner Paint攪拌器以可變速度攪拌，直至水與二氧化矽均質化以形成濕糊狀物。將濕二氧化矽之容器密封24小時，然後在部分B濕式混合複合物之製備期間添加部分

B之其他組分，包括矽烷(Si69)偶合劑。

表8A

用於部分A及部分B之濕式混合複合物調配物

組分(phr) ^a	部分A	部分B
NR (RSS1)	100.0	66.7
BR (CB22)		33.3
濕PROPEL®X25 CB團粒	50.0	33.4
濕Z1165MP二氧化矽		16.7
矽烷(Si69)		1.7
6PPD	1.5	1.5

a. 填料含量係以乾重計。

【0195】 使用BR-1600 Banbury®實驗室用混合器(「BR1600」混合器；Farrel Corporation, Ansonia, CT)來製備濕式混合複合物部分A及B。BR1600混合器利用兩個2-翼、相切型轉子(2WL)操作，此提供1.6L之容量。用於製備兩種濕式混合複合物之製程顯示於表8B中。

表8B

製備濕式混合複合物之製程

說明	部分A及B
混合器大小	1.6L
填充因子，%	70
TCU，°C	85
轉子速度，rpm	105
撞錘壓力，巴	2.8
時間(s)	
添加複合物/彈性體	0s
添加3/4 CB、二氧化矽、矽烷	30s
掃除，添加1/4 CB、二氧化矽	150s
掃除	180s
添加6PPD	140°C
掃除	145°C
傾卸(溫度)	160°C

混煉膠製備

【0196】 E3 樣品混煉膠中使用之調配物闡釋於表9中。所用組分包括抗氧化劑6PPD [N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-苯二胺](亦用於A部分及B部分)及TMQ、標準橡膠等級之氧化鋅、硬脂酸、蠟珠粒、硫及TBBS促進劑，所有均自Akrochem, Akron, Ohio獲得。固體乾燥天然橡膠具有< 1 wt%之水分含量。

【0197】 使用相互嚙合型混合器(具有Interswirl轉子之Carter 55L相互嚙合型混合器，Carter, Manchester, UK)來混合E3樣品混煉膠。混煉製程係如表10中所述實施。

【0198】 如實例1-3所述製備具有含E3樣品混煉膠之胎面的輪胎。

表9

輪胎面之混煉膠調配物

組分	樣品E3 phr
填料：碳黑/二氧化矽	40/10
NR (RSS1)/BR (CB22) 橡膠摻合物	80/20
濕式混合複合物部分A	60.5
濕式混合複合物部分B	92.0
6PPD	0.5
TMQ	1.5
氧化鋅	3.0
硬脂酸	2.0
蠟珠粒	1.5
TBBS	1.5
硫	1.3

表10

樣品E3混煉膠之階段1-3混合

說明			
混合階段：	階段1	階段2	階段3
混合器大小，55L			
填充因子，%	70	70	68
TCU，℃	40	40	30
轉子速度，rpm	30	30	25
撞錘壓力，巴	5.5	5.5	3.4
時間(s)			
添加複合物	0s	0s	0s
添加小量料	30		
添加固化劑			0s
掃除	90s		45s
傾卸(溫度)	180s (不超過140℃)	180s (不超過140℃)	90s (不超過110℃)
100℃下之最終慕尼黏度ML (1+4), MU	-	-	83

表11

輪胎面性質 – E3樣品

	NR/SBR/BR phr	碳黑 phr	二氧化矽 phr	60℃下 之tan δ	斷裂伸長 率，RT	M300/M100, RT
試驗性輪胎面						
E3	80/0/20	40	10	0.10	430	5.43
商業輪胎面						
33	70/30/0	42	14	0.07	400	4.82
34	80/20/0	44	9	0.08	450	4.48
35	60/40/0	46	12	0.07	390	5.03
36	80/0/20	43	9	0.06	420	4.87
37	70/0/30	51	9	0.08	390	5.05

	NR/SBR/BR phr	碳黑 phr	二氧化矽 phr	60°C下 之tan δ	斷裂伸長 率，RT	M300/M100, RT
38	60/0/40	56	13	0.12	340	3.68
39	70/0/30	52	9	0.12	390	8.08
40	80/0/20	55	8	0.10	350	4.37
41	70/0/30	48	7	0.06	365	4.32
42	80/0/20	42	5	0.07	380	5.17
43	70/0/30	39	7	0.06	360	5.06
44	70/0/30	51	9	0.07	410	5.02
45	60/0/40	55	8	0.12	450	4.82

【0199】 如自表7中本發明之E3樣品胎面之宏觀分散資料可觀察到，相對於相當之商業輪胎面，包含彈性體之摻合物及二氧化矽以及碳黑填料之本發明輪胎面展現更高品質之填料分散，此展示獨特之產品特徵。表11中所闡釋之資料顯示，包含彈性體摻合物及碳黑及二氧化矽填料之摻合物的該等輪胎面之橡膠性質優於一系列13種相當之商業卡車輪胎面。

【0200】 申請者特別地將所有引用之參考文獻的全部內容併入本揭示內容中。此外，當以範圍、較佳範圍或較佳上限值及較佳下限值之清單給出量、濃度或其他值或參數時，應將此理解為係特定揭示由任一上限範圍限值或較佳值與任一下限範圍限值或較佳值之任一對所形成之所有範圍，無論是否單獨揭示該等範圍。當本文中列舉數值範圍時，除非另有說明，否則該範圍意欲包括其端點及該範圍內之所有整數及分數。並不意欲將本發明之範圍限於在界定範圍時所列舉之特定值。

【0201】 自考量本說明書及實踐本文所揭示之本發明，熟習此項技術者可瞭解本發明之其他實施例。意欲將本說明書及實例僅視為例示性的，其中本發明之真正範圍及精神係藉由以下申請專利範圍及其等效內容來指示。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種輪胎面，其包含至少一種彈性體及40-80 phr之至少一種填料，該填料包含至少40 phr之至少一種碳黑，該輪胎面具有：

- a. 模數比 > 5.60 ；
- b. 斷裂伸長百分比 > 470 ，及
- c. 60°C 下之 $\tan \delta \geq 0.10$ 且 < 0.25 ，

其中該輪胎面之特徵在於根據方程式： $0.01 < V < 0.15$ 之宏觀分散值V，即，藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10 \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比。

【請求項2】

如請求項1之輪胎面，其中該模數比、該斷裂伸長百分比及該 $\tan \delta$ 值均基於所測試之該輪胎面具有50 phr之該碳黑。

【請求項3】

如請求項1之輪胎面，其中該模數比係自高於5.60至6.30。

【請求項4】

如請求項1之輪胎面，其中該模數比係自5.70至6.30。

【請求項5】

如請求項1之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自475至550。

【請求項6】

如請求項1之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自480至525。

【請求項7】

如請求項1之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自480至500。

【請求項8】

如請求項1之輪胎面，其中該 $\tan \delta$ 係自0.10至0.22。

【請求項9】

如請求項1之輪胎面，其中該 $\tan \delta$ 係自0.12至0.20。

【請求項10】

如請求項1之輪胎面，其中該彈性體包含選自以下之彈性體之摻合物：天然橡膠、官能化天然橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、官能化苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、官能化聚丁二烯橡膠及其摻合物。

【請求項11】

如請求項1之輪胎面，其中該V係基於所測試之該輪胎面具有50 phr之該碳黑。

【請求項12】

一種輪胎面，其包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料，該填料包含40 phr或以下之至少一種碳黑，該胎面具有：

- a) 模數比 ≥ 5.43 ；
- b) 斷裂伸長百分比 > 400 ，及
- c) 60°C 下之 $\tan \delta > 0.09$ 且 < 0.15 ，

其中該輪胎面之特徵在於根據方程式： $0.01 < V < 0.15$ 之宏觀分散值V，即，藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10 \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比。

【請求項13】

如請求項12之輪胎面，其中該模數比、該斷裂伸長百分比及該 $\tan \delta$ 值係基於所測試之該輪胎面具有40 phr之該碳黑。

【請求項14】

如請求項12之輪胎面，其中該模數比係自5.43至6.25。

【請求項15】

如請求項12之輪胎面，其中該模數比係自5.43至6.20。

【請求項16】

如請求項12之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自405至550。

【請求項17】

如請求項12之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自425至525。

【請求項18】

如請求項12之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自425至500。

【請求項19】

如請求項12之輪胎面，其中該 $\tan \delta$ 係自0.095至0.14。

【請求項20】

如請求項12之輪胎面，其中該 $\tan \delta$ 係自0.10至0.12。

【請求項21】

如請求項12之輪胎面，其中該V係基於所測試之該輪胎面具有50 phr之該碳黑。

【請求項22】

一種輪胎面，其包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料，該填料包含40 phr或以下之至少一種碳黑，且該胎面之特徵在於根據方程式： $0.01 < V < 0.15$ 之宏觀分散值V，即，藉由光學顯微鏡以透射模式測定之大於 $10 \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比，且該胎面具有以下各項中之至少一者：

- a) 模數比 ≥ 5.43 ; 或
- b) 斷裂伸長百分比 > 400 , 或
- c) 60°C 下之 $\tan \delta < 0.25$ 。

【請求項23】

如請求項22之輪胎面，其中該模數比、該斷裂伸長百分比及該 $\tan \delta$ 值係基於所測試之該輪胎面具有40 phr之該碳黑。

【請求項24】

如請求項22之輪胎面，其中該模數比係自5.43至6.25。

【請求項25】

如請求項22之輪胎面，其中該模數比係自5.43至6.2。

【請求項26】

如請求項22之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自405至550。

【請求項27】

如請求項22之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自425至525。

【請求項28】

如請求項22之輪胎面，其中該斷裂伸長百分比係自425至500。

【請求項29】

如請求項22之輪胎面，其中該 $\tan \delta$ 係自0.09至0.22。

【請求項30】

如請求項22之輪胎面，其中該 $\tan \delta$ 係自0.10至0.20。

【請求項31】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該填料包含至少一種選自以下之材料：碳質材料、碳黑、二氧化矽、奈米纖維素、木質素、黏土、奈

米黏土、金屬氧化物、金屬碳酸鹽、熱解碳、石墨烯、氧化石墨烯、還原氧化石墨烯、碳奈米管、單壁碳奈米管、多壁碳奈米管、或其組合及其經塗佈及經處理之材料。

【請求項32】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該填料包含至少一種選自以下之材料：碳黑、二氧化矽及其經塗佈及經處理之材料。

【請求項33】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該填料以大於2.7:1之碳黑對二氧化矽重量比包含碳黑及二氧化矽。

【請求項34】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該彈性體係選自天然橡膠、官能化天然橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、官能化苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、官能化聚丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、異丁烯基彈性體、聚氯丁二烯橡膠、腈橡膠、氫化腈橡膠、聚硫橡膠、聚丙烯酸酯彈性體、氟彈性體、全氟彈性體、聚矽氧彈性體及其摻合物。

【請求項35】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該彈性體係苯乙烯-丁二烯橡膠、官能化苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、腈橡膠、氫化腈橡膠或其摻合物。

【請求項36】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該彈性體係天然橡膠或官能化天然橡膠或二者。

【請求項37】

如請求項36之輪胎面，其中該填料係選自碳黑、二氧化矽及其經塗佈及經處理之材料。

【請求項38】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該輪胎面進一步包含一或多種選自以下之橡膠化學品：抗降解劑、加工助劑及活化劑、氧化鋅、脂肪酸、脂肪酸之鋅鹽、蠟、促進劑、樹脂及加工用油。

【請求項39】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該碳黑具有STSA > 140 m²/g。

【請求項40】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該碳黑具有STSA > 150 m²/g。

【請求項41】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該碳黑具有為120 m²/g至180 m²/g之STSA。

【請求項42】

如請求項1至30中任一項之輪胎面，其中該碳黑具有為150 m²/g至160 m²/g之STSA。

【請求項43】

一種輪胎面，其包含至少一種彈性體及20-80 phr之至少一種填料，該填料包含至少40 phr之至少一種碳黑，該輪胎面具有：

- a) 模數比 > 5.60；
- b) 斷裂伸長百分比 > 480，及視情況

c) 60°C 下之 $\tan \delta < 0.25$,

且該胎面之特徵在於根據方程式： $0.01 < V < 0.15$ 之宏觀分散值V，即，大於 $10\ \mu\text{m}$ 之未分散碳黑粒子之面積百分比，如藉由光學顯微鏡以透射模式所測定。

【請求項44】

如請求項43之輪胎面，其中該方程式： $0.02 < V < 0.15$ 。

【請求項45】

如請求項43或44之輪胎面，其具有該 $\tan \delta$ 且其中該 60°C 下之 $\tan \delta$ 係 ≤ 0.20 。

【請求項46】

一種輪胎，其包含如請求項1至45中任一項之輪胎面。

【請求項47】

如請求項46之輪胎，其中該輪胎係選自卡車、曳引機、拖車、公共汽車、客車、高性能運載工具、機車、越野車輛、重機械運載工具及飛機輪胎。

【請求項48】

如請求項46之輪胎，其中該輪胎係越野或重機械運載工具輪胎，且該胎面包含60-100 phr包含至少一種天然或合成聚異戊二烯之彈性體及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET為至少 $130\ \text{m}^2/\text{g}$ 且COAN不大於 $115\ \text{ml}/\text{g}$ 之碳黑。

【請求項49】

如請求項48之輪胎，其中該輪胎係越野或重機械運載工具輪胎，且該胎面進一步包含至少一種苯乙烯丁二烯共聚物、或丁二烯聚合物或其組

合。

【請求項50】

如請求項46之輪胎，其中該輪胎係越野或重機械運載工具輪胎，且該胎面包含60-100 phr包含至少一種天然或合成聚異戊二烯之彈性體及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET為至少130 m²/g且COAN不大於115 ml/g之碳黑及5-10 phr之至少一種二氧化矽。

【請求項51】

如請求項48之輪胎，其中該輪胎係越野或重機械運載工具輪胎，且該胎面進一步包含至少一種BET大於150 m²/g、OAN小於100 ml/g且COAN小於90 ml/g之碳黑。

【請求項52】

如請求項46之輪胎，其中該輪胎係高性能運載工具或機車輪胎，且該胎面包含100 phr彈性體，該彈性體包含至少一種選自溶液苯乙烯丁二烯共聚物及丁二烯聚合物及其組合之聚合物；及至少40 phr填料，該填料包含至少一種STSA為150至220 m²/g之碳黑及至少一種BET為150至200 m²/g之二氧化矽。

【請求項53】

如請求項46之輪胎，其中該輪胎係卡車或公共汽車輪胎，且該胎面包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少30 phr填料，該填料包含至少一種STSA為至少115 m²/g且COAN小於110 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【請求項54】

如請求項53之輪胎，其中該輪胎係卡車或公共汽車輪胎，且該胎面

包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及45-60 phr填料，該填料包含至少一種STSA為至少115 m²/g且COAN小於110 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【請求項55】

如請求項53之輪胎，其中該輪胎係卡車或公共汽車輪胎，且該胎面包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少30 phr填料，該填料包含至少一種BET大於150 m²/g、OAN小於100 ml/g且COAN小於90 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【請求項56】

如請求項46之輪胎，其中該輪胎係卡車或公共汽車輪胎，且該胎面之胎肩組分包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET為至少120 m²/g且COAN小於110 ml/g之碳黑及1-20 phr之至少一種二氧化矽填料。

【請求項57】

如請求項56之輪胎，其中該輪胎係卡車或公共汽車輪胎，且該胎面之胎肩組分包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET大於150 m²/g、OAN小於100 ml/g且COAN小於90 ml/g之碳黑及1-25 phr之至少一種二氧化矽填料。

【請求項58】

如請求項46之輪胎，其中該胎面之下層包含60-100 phr之至少一種天然或合成聚異戊二烯彈性體、聚丁二烯彈性體或其組合及至少40 phr填料，該填料包含至少一種BET小於100 m²/g且I₂值小於110 g/kg之碳黑。

【請求項59】

如請求項46之輪胎，其中該胎面包含至少20 phr 填料，該填料包含至少一種選自以下之碳黑：經表面改質碳黑、氧化碳黑、多相聚集體碳黑及表面氫含量為至少2000 ppm之碳黑。

【請求項60】

一種運載工具，其裝配有履帶且包含安裝於該等履帶上之橡膠胎面，且該等胎面包含如請求項1至45中任一項之輪胎面。