

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7642017号
(P7642017)

(45)発行日 令和7年3月7日(2025.3.7)

(24)登録日 令和7年2月27日(2025.2.27)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 8 J	3/20 (2006.01)	C 0 8 J	3/20	B C E Q
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04	
C 0 8 L	7/00 (2006.01)	C 0 8 L	7/00	
請求項の数 21 外国語出願 (全181頁)				
(21)出願番号	特願2023-83259(P2023-83259)	(73)特許権者	521529592	
(22)出願日	令和5年5月19日(2023.5.19)		ビヨンド ロータス リミテッド ライア	
(62)分割の表示	特願2021-572285(P2021-572285)の分割		ビリティ カンパニー	
原出願日	令和2年6月4日(2020.6.4)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 0	
(65)公開番号	特開2023-116476(P2023-116476 A)		8 ウィルミントン リトル フォールズ	
(43)公開日	令和5年8月22日(2023.8.22)	(74)代理人	ドライブ 2 5 1 コーポレーション サ	
審査請求日	令和5年6月14日(2023.6.14)		ービス カンパニー内	
(31)優先権主張番号	62/857,779	(74)代理人	100099759	
(32)優先日	令和1年6月5日(2019.6.5)		弁理士 青木 篤	
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100123582	
			弁理士 三橋 真二	
		(74)代理人	100195213	
			弁理士 木村 健治	
		(74)代理人	100202441	
			弁理士 岩田 純	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマー及び充填剤を含有する複合材料の調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料であって、ここで充填剤が、充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%の量のカーボンプラックを含有し、並びにエラストマーが、エラストマーの総重量に対し少なくとも50重量%の天然ゴムを含有し、並びに複合材料が、以下の特性：

(a) 充填剤は、式(1)に従うエラストマー中の分散の状態を有する：

$$A \leq 1.25 * B + x \qquad (1)$$

(式中：

Aは、複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径(μm)のd₉₀であり、及び

Bは、[面積相当直径≧2μmを有する粒子の総面積]／[総造影面積]×100%であり、ここでB≧1%であり、

A及びBは、ミクロトーム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定され、並びにxは、15～20の範囲の数字である)；並びに

(b) 複合材料は、式(2)に従う特性を有する：

$$G'(0.1\%) / G'(200\%) \leq 0.1 * G'(50\%) - y \qquad (2)$$

(式中、G'(0.1%)は、0.1%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、G'(200%)は、200%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、G'(50%)は、50%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、動的貯蔵弾性率は、周波数1Hz、100℃で測定され、並びにyは、7～10の範囲の数字である)：を有する、複合材料。

【請求項 2】

エラストマー中に分散された充填剤を含有する加硫ゴムであって、ここで充填剤が、カーボンブラックを充填剤の総重量に対し少なくとも 50 重量%量で含有し、及びエラストマーが、天然ゴムをエラストマーの総重量に対し少なくとも 50 重量%含有し、並びにここで：

カーボンブラックは、少なくとも $60 \text{ m}^2/\text{g}$ の STSA、及び 1～1.2 の範囲の BET/STSA 比を有し；並びに

加硫ゴムは、式 (3) を満足する抵抗率及び分散の特性：

$$[\ln(R) - 3.8] / [0.28 * \delta] \geq 0.0004 * v + 0.9 \quad (3)$$

(式中：

R は、抵抗率 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}$) であり；

$$\delta = (6000 \cdot [0.806 \cdot \phi^{-1/3} \beta^{-1/3} - 1] / \rho S) \times \beta^{1.43}$$

ここで：

ϕ = 複合材料中のカーボンブラックの体積分率、

S = カーボンブラックの BET 表面積 (m^2/g)、

ρ = カーボンブラック密度、 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ と推定される

$\beta = \phi_{\text{eff}} / \phi$ 、

ϕ_{eff} は、

$$\phi_{\text{eff}} = \phi [1 + (0.0181 * \text{COAN})] / 1.59$$

から計算された、オクルードされたゴムを考慮した、カーボンブラックの有効体積分率であり：ここで COAN は、ASTM D3493 により決定されたカーボンブラックの圧縮油吸収量であり；並びに

$v \geq 65$ 、ここで v は、マイクローム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定された、少なくとも $4 \mu\text{m}$ の面積相当直径を有する粒子/ mm^2 の数値である)：を有する、加硫ゴム。

【請求項 3】

前記エラストマーが、ポリブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムから選択された少なくとも 1 種のゴムを更に含有する、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 4】

$x = 15$ である、請求項 1 又は 3 記載の複合材料。

【請求項 5】

$y = 10$ である、請求項 1、3 又は 4 記載の複合材料。

【請求項 6】

前記カーボンブラックが、少なくとも $60 \text{ m}^2/\text{g}$ の STSA を有する、請求項 1 又は 3～5 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 7】

前記カーボンブラックが、少なくとも $75 \text{ mL}/100 \text{ g}$ の COAN を有する、請求項 1 又は 3～6 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 8】

前記カーボンブラックが、1～1.2 の範囲の BET/STSA 比を有する、請求項 1、又は 3～7 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 9】

前記複合材料が、60 phr 以下のカーボンブラック負荷量を有する、請求項 1 又は 3～8 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 10】

前記充填剤が更に、シリカを含有する、請求項 1 又は 3～9 のいずれか一項記載の複合材料。

【請求項 11】

請求項 1 又は 3～10 のいずれか一項記載の複合材料から調製された加硫ゴム。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記エラストマーが、ポリブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムから選択された少なくとも１種のゴムを更に含有する、請求項２記載の加硫ゴム。

【請求項１３】

前記カーボンブラックが、少なくとも７５ｍＬ／１００ｇのＣＯＡＮを有する、請求項２又は１２記載の加硫ゴム。

【請求項１４】

前記充填剤が、シリカを更に含む、請求項２、１２又は１３記載の加硫ゴム。

【請求項１５】

前記加硫ゴムが、少なくとも５．９の引張応力比Ｍ３００／Ｍ１００を有し、ここでＭ１００及びＭ３００は、各々、１００％及び３００％伸長時の引張応力を指す、請求項２又は１２～１４のいずれか一項記載の加硫ゴム。

【請求項１６】

前記加硫ゴムが、０．２２を超えない最大 $\tan \delta$ （６０℃）を有する、請求項２又は１２～１５のいずれか一項記載の加硫ゴム。

【請求項１７】

請求項２又は１２～１６のいずれか一項記載の加硫ゴムを含有する処理されたタイヤ。

【請求項１８】

請求項２又は１２～１６のいずれか一項記載の加硫ゴムを含有する製品。

【請求項１９】

前記製品が、空気式タイヤ、非空気式又は中実タイヤに混入されている、請求項１８記載の製品。

【請求項２０】

前記製品が、タイヤトレッド、アンダートレッド、インナーライナー、側壁、側壁インサート、ワイヤスキム、及び再生タイヤのためのクッションゴムから選択された、請求項１８記載の製品。

【請求項２１】

前記製品が、ホース、ライニング、ライナー、シール、ガスケット、防振製品、トラック、トラック-プロペラ車両装置のためのトラックパッド、エンジンマウント、地震安定化装置、採掘装置用篩、採掘装置用ライニング、コンベヤベルト、シュートライナー、スラリーポンプライナー、泥水ポンプ羽根車、バルブシート、バルブ本体、ピストンハブ、ピストン棒、プランジャー、スラリー混合用羽根車及びスラリーポンプ羽根車、粉碎ミルライナー、サイクロン及び液体サイクロン、伸縮継手、船舶機器用の浚渫ポンプ及び船外機ポンプのためのライニング、船舶用シャフトシール、並びにプロペラシャフトから選択される、請求項１８記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

背景

エラストマー中に充填剤を分散する方法を開発することが、ゴム産業において、常に望まれており、且つ充填剤の分散の品質、時間、労作及び／又は費用に関して効率的であり得る方法を開発することが、特に望ましい。

【背景技術】

【０００２】

商業的意義のある数多くの製品が、補強系充填剤材料が、様々な合成エラストマー、天然ゴム又はエラストマー配合物のいずれかの中に分散されている、エラストマー組成物から形成されている。カーボンブラック及びシリカは、例えば、天然ゴム及び他のエラストマーを補強するために、広範に使用されている。補強材料、エラストマー、及びエキстенダー油などの様々な任意の添加物の、マスターバッチ、すなわち予備混合物を製造することは、一般的である。そのようなマスターバッチは次に、加工添加剤及び硬化添加剤と配合され、並びに硬化時に、商業的重要性のある数多くの製品を作製する。そのような製

10

20

30

40

50

品は、例えば車両用の空気式タイヤ及び非空気式タイヤ又は中実タイヤを含み、これらはキャップ及びベースを含むトレッド部分、アンダートレッド、インナーライナー、側壁、ワイヤスキム、カーカスなどを含む。他の製品は、例えば、エンジンマウント、軸受筒、コンベヤベルト、ワイパー、航空宇宙用及び船舶用装置のためのゴム部品、車両トラック要素、シール、ライナー、ガスケット、ホイール、バンパー、防振システムなどを含む。

【0003】

ゴムコンパウンド中の補強系充填剤の良好な分散は、機械的強度並びに一貫したエラストマー複合材料及びゴムコンパウンドの性能を達成するための要因として認められている。分散品質を改善する方法の開発には、かなりの努力が費やされており、並びに様々な解決策が、この挑戦に対処するために供されている。例えば、より激しい混合は、補強系充填剤の分散を改善することができるが、それに充填剤が分散されているエラストマーを分解し得る。これは、特に乾式混合条件下で、機械的分解／熱分解を高度に受けやすい天然ゴムの場合に特に問題である。

【0004】

乾式混合技術の代替として、エラストマーラテックス又はポリマー溶液及びカーボンプラック又はシリカスラリーを、液体混合システム、例えば攪拌タンクに供給することが知られている。そのような「液体マスターバッチ」技術は、天然ゴムラテックス及び乳化性合成エラストマー、例えばスチレンブタジエンゴム（SBR）、又は液体形状の他のエラストマー系重合体と共に、使用することができる。しかし湿式混合技術は、有望ではあるが、バッチ湿式混合は、製造作業において課題をもたらす得る。その内容が引用により本明細書中に組み込まれている、米国特許第6,048,923号及び第8,586,651号に開示されたもののような、液体マスターバッチを製造するための連続又は半連続技術は、高品質により特徴付けられるエラストマー充填剤複合材料を製造するために有効である。しかしこれらのプロセスは、エラストマーラテックス又はゴムの溶液形などの、液体形状のゴムに限定されている。

【0005】

従って、エラストマー複合材料マスターバッチから、対応する加硫されたゴムコンパウンド及びゴム製品における許容し得る又は増強された特性に翻訳可能である、許容し得る又は増強されたエラストマー複合材料の分散品質及び機能性を達成するために、固体エラストマーへ充填剤を練込む方法を開発する必要性が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

要約

固体エラストマー（複数可）及び湿潤充填剤（複数可）から複合材料を調製する方法、並びに複合材料を含有する製品、加硫ゴム、及びそれらからの製品が、本明細書において開示される。

【0007】

一局面は、複合材料を調製する方法であって：（a）少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に15%～65重量%の範囲の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有するミキサーに装填すること；（b）1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つは、ミキサーが、温度 T_z が65℃以上に設定される少なくとも1つの温度制御手段を有する該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに、（c）ミキサーから、10%を超えない（例えば、5%を超えない）の充填剤収量損失で、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること：を含む方法である。

【0008】

別の局面は、複合材料を調製する方法であって：（a）少なくとも、少なくとも50wt%天然ゴムを含有する固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、ミキサーに装填し、ここで少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率が、68%を超えないこと；（b）1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに、（c）ミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること：を含む、方法である。

10

【0009】

別の局面は、複合材料を調製する方法であって：（a）少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有するミキサーに装填すること；（b）1以上の混合工程において、ミキサー内で、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、混合時間の少なくとも50%について少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する1個以上のローターにより、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに、（c）ミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること：を含む、方法である。

20

【0010】

別の局面は、複合材料を調製する方法であって：（a）少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有する第一のミキサーに装填すること；（b）1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、混合時間の少なくとも50%について少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する1個以上のローターにより、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；（c）第一のミキサーから、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する混合物を送出し、ここで混合物は、工程（b）の開始時の液体含量未満の量まで減少された液体含量を有し、並びにここで、混合物は、100℃～180℃の範囲の材料温度を有すること；（d）第二のミキサーにおいて、（c）由来の混合物を混合し、複合材料を得、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作されること：（i）5psi以下のラム圧；（ii）その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；（iii）浮動モードで操作されたラム；（iv）混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；（v）ミキサーは、ラムレスであること；及び、（vi）混合物の充填率が、25%～70%であること；並びに、（e）第二のミキサーから、該複合材料の総重量を基に3重量%未満の液体含量を有する複合材料を送出すること：を含む、方法である。

30

40

【0011】

別の局面は、複合材料を調製する方法であって：（a）少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有する第一のミキサーに装填すること；（b）1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なく

50

とも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに混合時間にわたり少なくとも2.5kW/kgの平均比出力を適用し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；(c) 第一のミキサーから、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する混合物を送出し、ここで混合物は、工程(b)の開始時の液体含量未満の量まで減少された液体含量を有し、並びにここで、混合物は、100℃～180℃の範囲の材料温度を有すること；(d) 第二のミキサーにおいて、(c)由来の混合物を混合し、複合材料を得、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作されること：(i) 5psi以下のラム圧；(ii) その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；(iii) 浮動モードで操作されたラム；(iv) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；(v) ミキサーは、ラムレスであること；及び、(vi) 混合物の充填率が、25%～70%であること；並びに、(e) 第二のミキサーから、該複合材料の総重量を基に3重量%未満の液体含量を有する複合材料を送出すること：を含む、方法である。

10

【0012】

別の局面の方法は、複合材料を調製する方法であって：(a) 少なくとも、固体エラストマー及びペレット化された湿潤充填剤の連続フローを、連続ミキサーの投入端へ装填し、ここで湿潤充填剤は、充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有すること；(b) 固体エラストマー及び湿潤充填剤を、連続ミキサーの長さ方向に沿って運搬し、ここで運搬時に、混合が、蒸発による液体の少なくとも一部の除去を伴い起こること；並びに、(c) 連続ミキサーの送出端から、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること：を含む、方法である。1以上の実施態様は、以下を含むよう適用することができる：連続ミキサーは、細長いチャンバーを有する；(b)における混合は、固体エラストマー及び湿潤充填剤の、細長いチャンバー内で軸方向に配向された1個以上のローターとの接触により起こり得る；1個以上のローターの温度が、制御され得る；ミキサーは、例えば連続コンパウンダーなどの、連続ミキサーであることができる；(b)における運搬は、少なくとも1個の回転可能なスクリュウにより実行され、これを通じてまた混合が起こり得る；ミキサーは、二軸スクリュウ押出機であることができる；(a)における装填は、少なくとも固体エラストマー及びペレット化された湿潤充填剤のプレー配合物の実質的な連続フローを装填することを含むことができる；(a)における装填は、固体エラストマーの第一の実質的な連続フロー及びペレット化された湿潤充填剤の第二の実質的な連続フローを、個別に装填することができる。

20

30

【0013】

別の局面は、複合材料を調製する方法であって：(a) ミキサーに、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を装填すること；(b) 1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成し、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに、蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去し、ここで該混合時に、ミキサーは、120℃以上の指定された温度に到達すること；(c) 該装填(a)又は該混合(b)時に、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を任意に添加し、並びにミキサーが指定された温度に達した後に、1種以上のゴム薬品を任意に添加すること；並びに、(d) ミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有し、並びにミキサーが指定された温度に達する前の該装填(a)及び該混合(b)は、1種以上のゴム薬品が実質的に存在せずに実行されること：を含む、方法である。

40

【0014】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、

50

本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：少なくとも1つの温度制御手段は、少なくともミキサーの壁を加熱し；少なくとも1つの温度制御手段は、液体フロー手段を有するジャケットを備え；1以上の混合工程（工程（b））において及び任意に装填時（工程（a））に、少なくとも1つの温度制御手段は、50℃以上、又は60℃以上、又は65℃以上、又は70℃以上、又は30℃～150℃の範囲、又は50℃～100℃の範囲、又は60℃～100℃の範囲、又は65℃～100℃の範囲、又は70℃～100℃の範囲である温度 T_z に設定され；充填剤の少なくとも50％は、カーボンプラック及び／又はケイ素－処理カーボンプラックであり、並びに1以上の混合工程（工程（b））において及び任意に装填時（工程（a））に、少なくとも1つの温度制御手段は、65℃以上、又は70℃以上、又は65℃～100℃の範囲、又は70℃～100℃の範囲である温度 T_z に設定され；充填剤の少なくとも50％は、シリカであり、並びに1以上の混合工程（工程（b））において及び任意に装填時（工程（a））に、少なくとも1つの温度制御手段は、50℃以上、又は60℃以上、又は65℃以上、又は70℃以上、又は30℃～150℃の範囲、又は50℃～100℃の範囲、又は60℃～100℃の範囲、又は65℃～100℃の範囲、又は70℃～100℃の範囲の温度 T_z に設定される。

【0015】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：該混合工程の少なくとも1つにおいて、混合時間の少なくとも50％について少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する1個以上のローターにより、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で、該混合を実施し；先端速度は、少なくとも0.7m/s、又は少なくとも1m/sであるか、又は0.6m/s～1.0m/sの範囲である。

【0016】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：混合のための得られる全比エネルギーが、少なくとも1, 100kJ/kg複合材料である；混合のための得られる全比エネルギーは、少なくとも1, 100kJ/kg複合材料であり、及び充填剤が、シリカを含有する；混合のための得られる全比エネルギーは、少なくとも1, 400kJ/kg複合材料である；混合のための得られる全比エネルギーは、少なくとも1, 500kJ/kg複合材料である；実質的に全ての湿潤充填剤がミキサーへ装填された後に、混合のための得られる比エネルギー $E_{100\%filler}$ は、少なくとも1, 100kJ/kg複合材料である；全湿潤充填剤の少なくとも75重量％がミキサーへ装填された後に、混合のために得られる比エネルギー $E_{75\%filler}$ は、少なくとも1, 300kJ/kg複合材料である；工程（b）の混合（1以上の混合工程における）は、ミキサーの少なくとも1個のローターに、エネルギー E_R を、下記式に従う20％～80％の範囲のエネルギー効率で適用することを含む：エネルギー効率＝所要熱量/ $E_R \times 100\%$ （ここで、所要熱量は、100％効率で、複合材料1kgから液体を除去するのに必要とされるエネルギーである）；エネルギー効率は、40％～55％の範囲である；乾燥重量ベースの複合材料1kg当たりの液体の時間平均放出速度は、0.01～0.14kg/(分・kg)、又は0.01～0.07kg/(分・kg)の範囲である；並びに、1以上の混合工程は、ラム停止時間であることができる混合時間にわたり少なくとも2.5kW/kgの平均比出力を適用することを含む。

【0017】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：混合物の充填率が、72％を超えない、70％を超えない、68％を超えない、又は50％～70％の範囲、又は50％～68％の範囲である；ミキサーは、最低位置への下方垂直移動が可能なラムを備えるバッチミキサーであり、ここで混合時に、ミキサーは、1個以上のローターの直径の30％を超えない距離だけ、最低位置からの最大ラム撓みにより操作される。

【0018】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：湿潤充填剤は、少なくとも15重量%、少なくとも20重量%、少なくとも30重量%の量で存在する液体を有する；湿潤充填剤は、30%～65重量%、又は40%～65重量%の量で存在する液体を有する；湿潤充填剤は、式： $k * OAN / (100 + OAN) * 100$ （式中、カーボンブラックに関して、kは、0.6～1.1、又は0.8～1.05、又は0.9～1の範囲である）に従う充填剤のOANの関数として決定された量で存在する液体を有する；混合物は、非－湿潤充填剤を更に含む；湿潤充填剤は、粉末、ペースト、ペレット、又はケーキの形状、例えば粉末又はペレットの形状である；ミキサーに装填された総充填剤の少なくとも30重量%は、湿潤充填剤である；ミキサーに装填された総充填剤の少なくとも90重量%は、湿潤充填剤である。

10

【0019】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：混合は、蒸発により液体の少なくとも50重量%を除去することを含む；混合はまた、圧搾、圧縮、絞り、又はそれらの任意の組合せにより、混合物から液体を除去することを含む；液体は、水を含む；液体は、塩基、酸、塩、界面活性剤、及び加工助剤から選択された少なくとも1種の成分を更に含む。

【0020】

20

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：装填は、固体エラストマーの少なくとも一部をミキサーに装填し、引き続き、湿潤充填剤の少なくとも一部をミキサーに装填することを含む；装填は、充填剤の複数回の添加を含む；固体エラストマーの少なくとも一部のミキサーへの装填時には、湿潤充填剤の少なくとも一部のミキサーへの装填前に、エラストマーは、90℃以上の温度へ加熱される；装填又は混合時に、本方法は、少なくとも1種の分解防止剤を添加することを更に含む；少なくとも1種の分解防止剤は、N－（1，3－ジメチルブチル）－N’－フェニル－p－フェニレンジアミンである。

【0021】

30

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：送出される複合材料は、5重量%を超えない液体含量を有する；送出される複合材料は、3重量%を超えない液体含量を有する；送出される複合材料は、2重量%を超えない液体含量を有する；送出される複合材料は、0.1%～10重量%の範囲の液体含量を有する；並びに、複合材料は、5%を超えない、又は3重量%を超えない充填剤収量損失を有する。

【0022】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：1種以上のゴム薬品は、送出された複合材料に存在しない（工程（c）において）；1種以上のゴム薬品は、加工助剤及び活性化剤から選択される；1種以上のゴム薬品は、酸化亜鉛、脂肪酸、脂肪酸の亜鉛塩、ワックス、促進剤、樹脂、及びプロセス油から選択される；混合物は、固体エラストマー及び湿潤充填剤から本質的になる；混合物は、固体エラストマー、湿潤充填剤、及び分解防止剤から本質的になる；複合材料は、エラストマー中に分散された充填剤及び分解防止剤から本質的になる；複合材料は、エラストマー中に分散された充填剤からなる；複合材料は、エラストマー中に分散された充填剤及び分解防止剤からなる。

40

【0023】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、混合は、1つの混合工程で実行される。

【0024】

50

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：混合は、2以上の混合工程で実行される；ミキサーは、第一のミキサーであり、並びに本方法は更に、該混合後、及び該送出前に、該第一のミキサー又は第二のミキサー又は両方の中で該混合物を更に混合し、複合材料を得る；更なる混合の前、該混合の後に、本方法は、該混合を停止し、該混合物を得ることを更に含む；該更なる混合は、該混合物の液体含量を、該混合後の該混合物の液体含量と比べ減少する；工程（b）において形成された混合物は、放置時間により又は冷却により又は両方により、該更なる混合の開始前に、180℃未満の材料温度を得る；工程（a）の該第一のミキサーとは異なる第二のミキサーは、該更なる混合に利用される；該更なる混合後、及び該送出前に、第三のミキサーで更に混合し、複合材料を得る；第一のミキサーは、接線式ミキサー又は噛合式ミキサーであり、及び該第二のミキサーは、接線式ミキサー、噛合式ミキサー、混練機、又はロールミルである；第一のミキサーは、接線式ミキサー又は噛合式ミキサーであり、及び該第二のミキサーは、混練機、一軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、連続コンパウンダー、又はロールミルである；第一のミキサーは、第一の接線式ミキサーであり、及び該第二のミキサーは、第二の接線式ミキサーである；第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作される：（i）5 p s i 以下のラム圧；（i i）その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；（i i i）浮動モードで操作されたラム；（i v）混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；（v）ミキサーは、ラムレスである；並びに、（v i）混合物の充填率が、25%～70%の範囲である；本方法は、該複合材料を該第一のミキサーから該第二のミキサーへ送出することを更に含む；混合及び該更なる混合は、バッチプロセス、連続プロセス、半連続プロセス、又はそれらの組合せとして実行される。

【0025】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：混合の開始と送出の間の時間は、30分未満、15分未満、3分～30分の範囲、5分～15分の範囲である；ラム停止時間は、30分未満、15分未満、10分未満、3分～30分、又は5分～15分、又は5分～10分間の範囲である。

【0026】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：送出時に、ミキサーの温度は、120℃～180℃又は130℃～170℃の範囲である。

【0027】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：本方法は、連続プロセスであることができる；混合は、連続ミキサーで実行することができる；本方法は、バッチプロセスであることができる；ミキサーは、内部ミキサーである；ミキサーは、接線式ミキサー又は噛合式ミキサーである；ミキサーは、少なくとも10Lのチャンバ容積を有する；混合は、二翼式ローター、四翼式ローター、六翼式ローター、八翼式ローター、及び1以上のスクリュウローターから選択された少なくとも1個のローターで実行される。

【0028】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：複合材料は、複合材料の総重量を基に5重量%未満又は複合材料を基に1重量%未満の油含量を有し、並びに任意に充填剤はシリカを含む。

【0029】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：押出、圧延、練

磨、造粒、掻き出し(baling)、配合、及びシート出しから選択される、少なくとも1つの追加加工工程又は後処理工程を更に含む；少なくとも1つの追加加工工程は、混練機、ロールミル、スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、連続コンパウンダー、及び二軸スクリュウシーターの1以上により実行される。

【0030】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択された少なくとも1種の材料を含む；充填剤は、カーボンブラック、並びにそれらのコートされた及び処理された材料（例えば、カーボンブラック及び／又はケイ素－処理カーボンブラック）から選択された少なくとも1種の材料を含む；充填剤の少なくとも50wt%は、カーボンブラック、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択される；充填剤の少なくとも90wt%は、カーボンブラックである。

【0031】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、30phr～150phrの範囲、例えば20phr～100phr、30phr～70phr、又は40phr～65phrの範囲の負荷量で、エラストマー中に分散されたカーボンブラックを含む；充填剤は、 $30\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有するカーボンブラックを含む；充填剤は、 $60\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有するカーボンブラックを含む；充填剤は、 $60\text{mL}/100\text{g} \sim 120\text{mL}/100\text{g}$ の範囲のCOANを有するカーボンブラックを含む；充填剤は、 $60\text{m}^2/\text{g} \sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSA及び $70\text{mL}/100\text{g} \sim 115\text{mL}/100\text{g}$ の範囲のCOANを有するカーボンブラックを含む。

【0032】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：湿潤充填剤は、決して乾燥しない(never-dried)カーボンブラックを含む；湿潤充填剤は、再び湿らされているドライカーボンブラックを含む；湿潤充填剤は、ペレタイザー、流動床、スプレー、ミキサー、又は回転ドラム内で再び湿らされたドライカーボンブラックを含む；再び湿らされる前に、ドライカーボンブラックペレットは、練磨、造粒、粉碎、及び分級から選択された少なくとも1つのプロセスに供された；湿潤充填剤は、カーボンブラックペレットを含む；湿潤充填剤は、造粒された、凝集された、又は毛羽だったカーボンブラックの1以上を含む；

【0033】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：少なくとも1種の充填剤は、カーボンブラック、シリカ、及びケイ素－処理カーボンブラックから選択され、並びにエラストマーは、天然ゴムを含む；少なくとも1種の充填剤は、カーボンブラック、シリカ、及びケイ素－処理カーボンブラックから選択され、並びにエラストマーは、天然ゴム及び少なくとも1種の追加エラストマーを含む；並びに、少なくとも1種の追加エラストマーは、ポリブタジエン及びスチレン－ブタジエンゴムから選択される。

【0034】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、シリカを含む；充填剤の少なくとも50%は、シリカである；充填剤の少なくとも90%は、シリカである；シリカは、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、シリカゲル、及びコロイド状

10

20

30

40

50

シリカから選択される；充填剤は、カーボンブラックを更に含む；充填剤は、充填剤の総重量に対し1%～10重量%の範囲の量のカーボンブラックを更に含む；本方法は、ミキサーにカップリング剤を装填することを更に含む；カップリング剤は、湿潤充填剤の少なくとも一部と共に装填される。

【0035】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、シリカを含む；ここで、1以上の混合工程（工程（b））時に及び任意に装填工程（工程（a））時に、少なくとも1つの温度制御手段は、40℃～110℃、40℃～100℃、40℃～90℃、40℃～75℃の範囲、又は50℃～110℃、50℃～100℃、50℃～90℃、又は50℃～75℃の範囲の温度 T_z に設定される；湿潤充填剤は、少なくとも20重量%、少なくとも30重量%、20%～75重量%、20%～65重量%、20%～60重量%の範囲の量、20%～50重量%、又は40%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有する。

10

【0036】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、シリカを含む；シリカは、30phr～180phrの範囲、又は30phr～150phrの範囲、又は30phr～100phr、又は40phr～75phrの範囲の負荷量で、エラストマー中に分散される；シリカは、 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；シリカは、 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；湿潤充填剤は、決して乾燥しないシリカを含む。

20

【0037】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：固体エラストマーは、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、機能性ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、エチレン-プロピレングム、イソブチレン-ベースのエラストマー、ポリクロロプレングム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、シリコンエラストマー、及びそれらの配合物から選択される；固体エラストマーは、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、エチレン-プロピレングム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、及びそれらの配合物から選択される；エラストマーは、天然ゴムを含み、例えば、固体エラストマーの少なくとも50wt%又は少なくとも70wt%又は少なくとも90wt%は、天然ゴムである；エラストマーは、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、及び油展されたスチレン-ブタジエンゴムの1以上から選択される。

30

【0038】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：送出された複合材料を、少なくとも1種の追加エラストマーと混合することを更に含む；少なくとも1種の追加エラストマーは、固体エラストマーと同じである；少なくとも1種の追加エラストマーは、エラストマー配合物を含有する複合材料を形成するための固体エラストマーとは異なる；固体エラストマーは、天然ゴムであり、並びに少なくとも1種の追加エラストマーは、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエンゴムから選択される；固体エラストマーは、第一の固体エラストマーであり、並びに装填は、ミキサーに少なくとも1種の追加固体エラストマーを装填することを更に含む；少なくとも1種の追加エラストマーは、第一の固体エラストマーと同じである；少なくとも1種の追加エラストマーは、第一の固体エラストマーとは異なる；固体エラストマーは、第一の固体エラストマー及び少なくとも1種の追加エラストマーを含有する配合物である；第一の固体エラストマーは、天然ゴムで

40

50

あり、並びに少なくとも1種の追加エラストマーは、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエンゴムから選択される。

【0039】

第一及び第二のミキサーに関連した方法を含む、本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：混合物（第一のミキサーから送出された）は、1以上の混合工程（工程（b））の開始時に、混合物の液体含量の50wt%未満の量に減少された液体含量、例えば、1%～20重量%の範囲、又は2%～15重量%の範囲、又は5%～15重量%の範囲、又は7%～15重量%の範囲、又は2%～5重量%の範囲の液体含量を有する；混合物は、100℃～170℃の範囲の材料温度を有する；第一のミキサー内の混合物の充填率は、50%～70%の範囲である；先端速度は、少なくとも0.6m/s、又は少なくとも0.7m/s、又は少なくとも1m/sである。

10

【0040】

第一及び第二のミキサーに関する方法を含む、本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤の少なくとも50wt%は、カーボンブラックである；湿潤充填剤は、少なくとも20重量%、又は少なくとも30重量%、又は40%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有する；第一のミキサーの1以上の混合工程において（工程（b））及び任意に装填時に（工程（a））、少なくとも1つの温度制御手段は、40℃～110℃の範囲、又は50℃～110℃の範囲、又は60℃～110℃の範囲、又は60℃以上、又は65℃以上、又は65℃～100℃の範囲、又は75℃～90℃の範囲の温度 T_z に設定される；混合物（第一のミキサーから送出された）は、120℃～150℃の範囲、又は130℃～140℃の範囲の材料温度を有し、例えば、ここで固体エラストマーは、天然ゴムを含む；エラストマーは、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、及びそれらの配合物から選択され、並びに混合物は、120℃～170℃の範囲の材料温度を有する。

20

【0041】

第一及び第二のミキサーに関する方法を含む、本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：第一のミキサーにおける混合（（b）において）の得られる全比エネルギーは、1000～2500kJ/kgの範囲である。

30

【0042】

第一及び第二のミキサーに関する方法を含む、本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤の少なくとも50wt%は、シリカである；第一のミキサーに、カップリング剤を装填することを更に含む；カップリング剤は、湿潤充填剤の少なくとも一部と共に装填される；第一のミキサーの1以上の混合工程において（工程（b））及び任意に装填時に（工程（a））、少なくとも1つの温度制御手段は、40℃～100℃の範囲、又は40℃～75℃の範囲、又は50℃～90℃の範囲、又は50℃～75℃の範囲の温度 T_z に設定される；湿潤充填剤は、少なくとも20重量%の量、又は20%～65重量%の量で存在する液体を有する；送出された混合物（（c）において）は、1%～10重量%の範囲の液体含量、又は2%～15重量%の範囲の液体含量を有する；複合材料は、複合材料の総重量を基に5%未満、又は1重量%未満の油含量を有する；混合物は、100℃～140℃、又は110℃～140℃、又は130℃～150℃、又は130℃～140℃の範囲の材料温度を有する。

40

【0043】

第一及び第二のミキサーに関する、本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：第二のミキサーは、接線式ミキサーである；第二のミキサー内の混合物の充填率は、25%～60%の範囲である；第二のミキサー内の混合物の充填率は、2

50

5 %～50 %の範囲である。

【0044】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：複合材料は、少なくとも105、又は少なくとも110のペイン差分指数を有し、並びに任意に充填剤の少なくとも50 %は、シリカである。

【0045】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、ケイ素-処理カーボンブラックを含む；充填剤の少なくとも90 %は、ケイ素-処理カーボンブラックである；ケイ素-処理カーボンブラックは、30 phr～150 phrの範囲の負荷量で、エラストマー中に分散される；ケイ素-処理カーボンブラックは、40 phr～100 phrの範囲の負荷量で、エラストマー中に分散される；ケイ素-処理カーボンブラックは、40 phr～65 phrの範囲の負荷量で、エラストマー中に分散される；ケイ素-処理カーボンブラックは、 $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；ケイ素-処理カーボンブラックは、 $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；ケイ素-処理カーボンブラックは、 $60\text{ mL}/100\text{ g} \sim 120\text{ mL}/100\text{ g}$ の範囲のCOANを有する；ケイ素-処理カーボンブラックは、 $70\text{ mL}/100\text{ g} \sim 115\text{ mL}/100\text{ g}$ の範囲のCOANを有する。

【0046】

本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：充填剤は、カーボンブラック、処理したカーボンブラック、シリカ、及びケイ素-処理カーボンブラックから選択された少なくとも2種の充填剤の配合物を含む。

【0047】

連続混合に関連する本明細書に開示された任意の局面又は方法又は実施態様に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：(b)の混合は、固体エラストマー及び湿潤充填剤の、細長いチャンバー内で軸方向に配向された1個以上のローターとの接触により起こる；1個以上のローターの温度は、制御される；ミキサーは、連続コンパウンダーである；(b)における運搬は、少なくとも1個の回転可能なスクリーにより実行され、それを介しても混合が起こる；ミキサーは、二軸スクリー押出機である；(a)における装填は、少なくとも固体エラストマー及びペレット化された湿潤充填剤のプレー配合物の実質的な連続フローを、装填することを含む；(a)における装填は、固体エラストマーの第一の実質的な連続フロー及びペレット化された湿潤充填剤の第二の実質的な連続フローを、個別に装填することを含む；(a)における装填は、分解防止剤の実質的な連続フローを装填することを更に含む；ペレット化された湿潤充填剤は、決して乾燥しない充填剤である；ペレット化された湿潤充填剤は、再び湿らされている乾燥充填剤を含む；ペレット化された湿潤充填剤は、カーボンブラックを含む；ペレット化された湿潤充填剤は、シリカを含む；固体エラストマーは、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブチレンベースのエラストマー、及びそれらの配合物から選択される。

【0048】

別の局面は、エラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料であって、ここで充填剤は、充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%の量のカーボンブラックを含み、並びにエラストマーは、エラストマーの総重量に対し少なくとも50重量%の天然ゴムを含み、並びに複合材料は、以下の特性：

(a) 充填剤は、式(1)に従うエラストマー中の分散の状態を有する：

$$A \leq 1.25 * B + x \quad (1)$$

(式中：

10

20

30

40

50

Aは、複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径（ μm ）の d_{90} であり、及び
Bは、〔面積相当直径 $\geq 2\mu\text{m}$ を有する粒子の総面積〕／〔総画像面積〕 $\times 100\%$
であり、ここで $B \geq 1\%$ であり、

A及びBは、ミクロトーム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定され、並びに
xは、 $15 \sim 20$ の範囲の数字である）；並びに

(b) 複合材料は、式（2）に従う特性を有する：

$$G'(0.1\%) / G'(200\%) \leq 0.1 * G'(50\%) - y \quad (2)$$

（式中、 $G'(0.1\%)$ は、 0.1% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、
 $G'(200\%)$ は、 200% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G'(50\%)$
は、 50% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、動的貯蔵弾性率は、周波数 1Hz
、 100°C で測定され、並びにyは、 $7 \sim 10$ の範囲の数字である）を有する。

【0049】

複合材料に関して、以下の実施態様の1以上のいずれかを、適用することができる：充填剤は、充填剤の総重量に対し少なくとも90重量%の量のカーボンブラックを含む；エラストマーは、ポリブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムから選択された少なくとも1つのゴムを更に含む； $x = 15$ ； $y = 10$ ；カーボンブラックは、少なくとも $60\text{m}^2/\text{g}$ のSTSAを有する；カーボンブラックは、 $60\text{m}^2/\text{g} \sim 210\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；カーボンブラックは、少なくとも $75\text{mL}/100\text{g}$ のCOANを有する；カーボンブラックは、 $1 \sim 1.2$ の範囲のBET/STSA比を有する；複合材料は、 60phr 以下のカーボンブラック負荷量、例えば $30\text{phr} \sim 60\text{phr}$ 又は $40\text{phr} \sim 60\text{phr}$ の範囲の負荷量を有する；充填剤は、シリカを更に含む；複合材料は、少なくとも 20phr の負荷量で、エラストマー中に分散された充填剤からなるか又は本質的にこれらからなる；複合材料は、少なくとも 20phr の負荷量でエラストマー中に分散された充填剤及び分解防止剤からなるか又は本質的にこれらからなる。

【0050】

別の局面は、本明細書に開示された複合材料のいずれかを、少なくとも1種の硬化剤と混合し、及び／又は少なくとも1種の硬化剤の存在下で、本明細書に開示された複合材料のいずれかを硬化することを含む、加硫ゴムを製造する方法である。

【0051】

別の局面は、本明細書に開示された複合材料のいずれかから調製された加硫ゴムである。

【0052】

別の局面は、エラストマー中に分散された充填剤を含有する加硫ゴムであって、ここで充填剤は、カーボンブラックを充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%量で含み、及びエラストマーは、エラストマーの総重量に対し天然ゴムを少なくとも50重量%含み、並びにここで：

カーボンブラックは、少なくとも $60\text{m}^2/\text{g}$ のSTSA、及び $1 \sim 1.2$ の範囲のBET/STSA比を有し；並びに

加硫ゴムは、式（3）を満足する抵抗率及び分散の特性を有する、

$$[\ln(R) - 3.8] / [0.28 * \delta] \geq 0.0004 * v + 0.9 \quad (3)$$

（式中：

Rは、抵抗率（ $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ ）であり；

$$\delta = (6000 \cdot [0.806 \cdot \phi^{-1/3} \beta^{-1/3} - 1] / \rho S) \times \beta^{1.43}$$

ここで：

ϕ = 複合材料中のカーボンブラックの体積分率、

S = カーボンブラックのBET表面積（ m^2/g ）、

ρ = カーボンブラック密度、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ と推定される

$\beta = \phi_{\text{eff}} / \phi$ 、

ϕ_{eff} は、以下から計算されたオクルードされたゴムを考慮した、カーボンブラックの有効体積分率であり： $\phi_{\text{eff}} = \phi [1 + (0.0181 * \text{COAN})] / 1.59$ 、ここでCOANは、ASTM D3493により決定されたカーボンブラックの圧縮油吸収量であ

り；並びに

$v \geq 65$ であり、ここで v は、マイクローム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定された、少なくとも $4 \mu\text{m}$ の面積相当直径を有する粒子/ mm^2 の数値である）。

【0053】

加硫ゴムに関して、以下の実施態様の1以上のいずれかを、適用することができる：充填剤は、充填剤の総重量に対し少なくとも90重量%の量でカーボンプラックを含む；エラストマーは、ポリブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムから選択された少なくとも1種のゴムを更に含む；カーボンプラックは、 $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；カーボンプラックは、 $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有する；カーボンプラックは、少なくとも $75 \text{ mL}/100 \text{ g}$ のCOANを有する；加硫ゴムは、 60 phr 以下の負荷量のカーボンプラックを有する；充填剤は、シリカを更に含む；加硫ゴムは、少なくとも5.9、少なくとも6.0、少なくとも6.1、又は少なくとも6.2の引張応力比 $M300/M100$ を有し、ここで $M100$ 及び $M300$ は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す；加硫ゴムは、0.22を超えない（例えば、0.21を超えない、0.2を超えない、0.19を超えない、又は0.18を超えない）最大 $\tan \delta$ （ 60°C ）を有する；加硫ゴムは、少なくとも105の抵抗率指数を有する；加硫ゴムは、同じ組成を有する乾式混合複合材料から調製された加硫ゴム（「乾式混合同等物」）の $\tan \delta$ 値未満である、 $\tan \delta$ 値を有する；加硫ゴムは、同じ組成を有する乾式混合複合材料から調製された加硫ゴムの引張応力比よりも大きい、引張応力比 $M300/M100$ を有し、ここで $M100$ 及び $M300$ は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す。

【0054】

複合材料の調製方法が第一及び第二のミキサーを含む、複合材料から調製された加硫ゴムに関して、加硫ゴムは、工程（c）において送出された混合物から調製された加硫ゴムの $\tan \delta$ 値未満である $\tan \delta$ 値を有することができ；加硫ゴムは、工程（b）において送出された混合物から調製された加硫ゴムの引張応力比よりも大きい引張応力比 $M300/M100$ を有し、ここで $M100$ 及び $M300$ は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す。

【0055】

別の局面は、本明細書に開示された任意の加硫ゴムを含有する製品である；この製品は、タイヤトレッド、アンダートレッド、インナーライナー、側壁、側壁インサート、ワイヤスキム、及び再生タイヤのためのクッションゴムから選択され得；この製品は、ホース、ライニング、ライナー、シール、ガasket、防振製品、トラック、トラックプロペラ車両装置のためのトラックパッド、エンジンマウント、地震安定化装置、採掘装置用篩、採掘装置用ライニング、コンベヤベルト、シュートライナー、スラリーポンプライナー、泥水ポンプ羽根車、バルブシート、バルブ本体、ピストンハブ、ピストン棒、プランジャー、スラリー混合用羽根車及びスラリーポンプ羽根車、粉碎ミルライナー、サイクロン及び液体サイクロン、伸縮継手、船舶機器用の浚渫ポンプ及び船外機ポンプのためのライニング、船舶用シャフトシール、並びにプロペラシャフトから選択され得る。

【0056】

別の局面は、集積された製造作業における複合材料を調製する方法であって：（a）湿潤充填剤である最終製品が、充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも20重量%の量で存在する液体を含有するプロセスにより、充填剤製造施設において、充填剤を製造すること；（b）該湿潤充填剤を、少なくとも1個のミキサーへ運搬すること；（c）該少なくとも1個のミキサーに、少なくとも固体エラストマー及び該湿潤充填剤を装填し、ここで少なくとも1個のミキサーは、少なくとも1つの温度制御手段を有すること；（d）1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成し、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに、蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに、（e）少なくとも1個のミキサーから、1

0%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有することを含む。

【0057】

集積された製造作業に関して、適用できるならば、本方法は、以下の実施態様の1以上のいずれかを更に含むことができる：湿潤充填剤は、決して乾燥しない充填剤である；充填剤製造施設は、カーボンブラック製造施設であり、及び該湿潤充填剤は、決して乾燥しないカーボンブラックである；充填剤製造施設は、沈降シリカ製造施設であり、及び該湿潤充填剤は、決して乾燥しない沈降シリカである；充填剤製造施設は、ケイ素-処理カーボンブラック製造施設である；エラストマー複合材料を含有する加硫ゴムを調製し、及び加硫ゴム又はエラストマー複合材料を含む製品を任意に形成することを、更に含む。

【0058】

集積された製造作業に関して、適用できるならば、本方法は、以下のパラメータの1以上のいずれかを本方法時に更に含むことができる：少なくとも1つの温度制御手段は、該混合時に、65℃以上の温度 T_z に設定される；及び／又は、該混合時に、1個以上のローターは、混合時間の少なくとも50%について、少なくとも0.6m/sの先端速度で操作される；及び／又は、ミキサーに、少なくとも、天然ゴムを少なくとも50wt%を含有する固体エラストマー及び湿潤充填剤を装填し、ここで少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率は、68%を超えない；及び／又は、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに混合時間にわたり少なくとも2.5kW/kgの平均比出力を適用する；及び／又は、混合が、連続混合工程であり、並びに装填が、連続ミキサーへ、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の連続フローを、装填することを含む；及び／又は、複合材料を得るための第二のミキサー、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作される：(i) 5psi以下のラム圧；(ii) その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；(iii) 浮動モードで操作されたラム；(iv) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；(v) ミキサーは、ラムレスである；並びに、(vi) 混合物の充填率が、25%~70%の範囲である；及び／又は、少なくとも1500kJ/kg複合材料の得られる全比エネルギーを生じる、混合時間の少なくとも50%について、少なくとも0.5m/sの先端速度での1個以上のローター操作、ここで湿潤充填剤は、湿潤粒子状充填剤である；及び／又は、任意の、該装填(a)又は該混合(b)時における、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物の添加、並びに任意の、ミキサーが120℃以上の温度へ到達した後の、1種以上のゴム薬品の添加。

【0059】

当業者は、適用できるならば、本明細書に開示された局面又は実施態様のいずれかを、組合せることができ、例えば、任意の2、3、4種などを、組合せることができることを容易に理解することができる。

【発明を実施するための形態】

【0060】

詳細な説明

ひとつには、固体エラストマーを湿潤充填剤と混合することにより、複合材料を調製又は形成する方法が、本明細書において開示される。ひとつには、複合材料、加硫ゴム、及びそれらから形成された製品も、本明細書において開示される。

【0061】

充填剤及びエラストマーの混合時に、混合時間が、混合物中のエラストマーが高温に曝され且つ分解を受ける前に、十分な充填剤の練込み及び分散を確実にするのに十分な長さであることは困難である。典型的乾式混合法において、混合時間及び温度は、そのような分解を避けるように制御され、並びに充填剤の練込み及び分散を最適化する能力は、不可能であることが多い。

【0062】

ここで特許請求される方法により、湿潤充填剤（例えば、充填剤及び液体を含有する）を利用することにより、十分な液体が、混合物中に存在し、バッチ時間及び温度が、公知の乾式混合プロセスで到達可能なものより勝って制御され得る。充填剤分散の増強及び／又はゴム－充填剤相互作用の促進及び／又はゴムコンパウンド特性の向上などの他の恩恵が達成されることがある。

【0063】

湿潤充填剤は、典型的には、液体の蒸発並びにエラストマー中の充填剤の分散に本質的に必要とされる比較的長い混合時間のために（「乾式」混合又はドライミックス又は乾式－混合された、すなわち固体エラストマーと混合された乾燥充填剤と比べ）、商業的生産には使用されない。

【0064】

概して、及び本明細書に説明されたように、本混合プロセスは、制御されたミキサー表面温度、ローター速度、充填率、ラム圧、混合サイクルの遅い時点でのゴム薬品の練込み（もしあれば）、複合材料送出温度、比出力、及び／又は混合工程もしくはステージの数、例えば2以上の混合ステージの適用などの、1以上のミキサー又はプロセスのパラメータを制御することにより、管理することができる。

【0065】

本明細書に開示された方法により形成された複合材料は、充填剤（複数可）及びエラストマー（複数可）の、任意に1以上の添加物との非硬化混合物とみなすことができ、その添加物は、本明細書において更に詳細に考察されている。形成された複合材料は、混合物又はマスターバッチとみなすことができる。形成された複合材料は、選択肢として、後続のゴム配合及び1以上の加硫プロセスにおいて使用され得る中間体生成物であることができる。複合材料は、配合及び加硫の前に、1以上の保持工程又は更なる混合工程（複数可）、1以上の追加の乾燥工程、1以上の押出工程、1以上の圧延工程、1以上の練磨工程、1以上の造粒工程、1以上の掻き出し工程、1以上の二軸スクリュウ送出物押出工程、又はゴムコンパウンドもしくはゴム製品を得るための1以上のゴム作業工程などの、追加プロセスに供されることもできる。

【0066】

複合材料を調製する方法は、ミキサーへ、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤、例えば、a) 1以上の固体エラストマー、及びb) 1以上の充填剤：を装填又は導入する工程を含み、ここで少なくとも1種の充填剤又は少なくとも1種の充填剤の一部は、固体エラストマーとの混合前に液体により湿らされている（湿潤充填剤）。固体エラストマーの湿潤充填剤との組合せは、混合工程（複数可）時に、混合物を形成する。

【0067】

湿潤充填剤

本方法は、1以上の混合工程において、液体の少なくとも一部が、蒸発により又は混合時に起こる蒸発プロセスにより除去される、該混合を実施することを更に含む。湿潤充填剤の液体は、蒸発により除去することが可能であり（及び少なくとも一部は、列挙された混合条件下で蒸発されることが可能である）、及び揮発性液体、例えばバルク混合物温度で揮発性であることができる。揮発性液体は、水、例えば、少なくとも50wt%の水、少なくとも75wt%の水、少なくとも90wt%の水、少なくとも95wt%の水、少なくとも99wt%の水であるか又はこれを含むことができる。例えば液体は、1atmで180℃以下、例えば、170℃以下、160℃以下、150℃以下、140℃以下、130℃以下、120℃以下、110℃以下、又は105℃以下の低い沸点を有し、例として60℃～180℃、60℃～170℃、60℃～160℃、60℃～150℃、60℃～140℃、60℃～130℃、60℃～120℃、60℃～110℃、60℃～100℃、60℃～90℃、90℃～180℃、90℃～170℃、90℃～160℃、90℃～150℃、90℃～140℃、90℃～130℃、90℃～120℃、90℃～110℃、90℃～100℃、95℃～120℃、又は95℃～110℃などの沸点を有することができる。例えば、揮発性液体は、少なくとも一部の混合時に存在することができる。

油分（例えば、エキстенダー油、プロセス油）とは識別することができ、そのような油分は、送出される複合材料中に存在する、従って混合時間の実質的部分の間には蒸発されないことを意味する。

【0068】

湿潤充填剤に関して、一実施態様において、湿潤充填剤は、固体のコンシステンシーを有する。選択肢として、乾燥充填剤は、得られる湿潤充填剤が、粉末、粒子、ペレット、ケーキ、もしくはペーストの形、又は類似のコンシステンシーを維持するか、及び／又は粉末、粒子、ペレット、ケーキ、もしくはペーストの外観を有する程度にのみ、湿らせられる。湿潤充填剤は、液体のように流動しない（適用される応力がゼロで）。選択肢として、湿潤充填剤は、それが個々の粒子、凝集物、ペレット、ケーキ、又はペーストであるかどうかに関わらず、そのような形状に成形される場合に、25℃で外形を維持することができる。湿潤充填剤は、液体マスターバッチプロセスにより作製された複合材料ではなく、及びエラストマーが連続相である固体エラストマー中に（液体状態のエラストマー由来）分散された充填剤の任意の他のプレー配合された複合材料ではない。別の実施態様において、湿潤充填剤は、スラリーであることができる。更に別の実施態様において、湿潤充填剤は、充填剤のスラリーではなく、及び液体又はスラリーのコンシステンシーを有さない。

【0069】

それらの乾燥状態において、充填剤は、その表面に吸着された液体（例えば、水又は水分）を含まないか又は少量含んでよい。例えばカーボンブラックは、0wt%、又は0.1wt%～1wt%又は最大3wt%又は最大4wt%の液体を有することができ、並びに沈降シリカは、4wt%～7wt%液体、例えば4wt%～6wt%液体の液体（例えば、水又は水分）含量を有することができ、そのような充填剤は、本明細書において乾燥充填剤又は非湿潤充填剤と称される。本湿潤充填剤に関して、液体又は追加の液体は、充填剤へ添加されることができ、並びに液体へアクセス可能な内面又は細孔を含むことができる充填剤の表面の実質的一部分又は実質的に全てに存在する。従って固体エラストマーと混合する前に、充填剤の表面の実質的一部分又は実質的に全てを湿らせるのに十分な液体が、提供される。混合時に、液体の少なくとも一部はまた、湿潤充填剤が固体エラストマー中に分散される際に、蒸発により除去され、並びに充填剤の表面は、その後固体エラストマーと相互作用することができるようになり得る。湿潤充填剤は、湿潤充填剤の総重量に対し少なくとも15重量%の液体含量、例えば湿潤充填剤の総重量に対し、少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50重量%、又は15%～99%、15%～95%、15%～90%、15%～80%、15%～70%、15%～60%、15%～65%、20%～99%、20%～95%、20%～90%、20%～80%、20%～70%、20%～60%、30%～99%、30%～95%、30%～90%、30%～80%、30%～70%、30%～60%、40%～99%、40%～95%、40%～90%、40%～80%、40%～70%、40%～60%、45%～99%、45%～95%、45%～90%、45%～80%、45%～70%、45%～60%、50%～99%、50%～95%、50%～90%、50%～80%、50%～70%、又は50%～60重量%を有し得る。充填剤の液体含量は、重量百分率として表され得る： $100 * [\text{液体質量}] / [\text{液体質量} + \text{乾燥充填剤質量}]$ 。別の選択肢として、液体の量は、充填剤の吸油価（OAN）を基に決定され得、ここでOANは、ASTM D1765-10を基に決定される。OANは、充填剤構造の尺度であり、充填剤を湿潤するための液体の量を決定する際に使用することができる。例えば、湿潤カーボンブラック、湿潤シリカ（例えば、沈降シリカ）、又は湿潤ケイ素—処理カーボンブラックなどの湿潤充填剤は、下記式に従い決定された液体含量を有することができる： $k * OAN / (100 + OAN) * 100$ 。一実施態様において、kは、0.3～1.1、又は0.5～1.05、又は0.6～1.1、又は0.7～1.1、又は0.8～1.1、又は0.9～1.1、又は0.6～1.0、又は0.7～1.0、又は0.8～1.0、又は0.8～1.05、又は0.9～1.0、又は0.95～1、又は0.95～1.1、又

は 1.0～1.1 の範囲である。

【0070】

充填剤を湿潤するために使用される液体は、非限定的に水などの水性液体であるか又はこれを含むことができる。液体は、非限定的に塩基（複数可）、酸（複数可）、塩（複数可）、溶媒（複数可）、界面活性剤（複数可）、カップリング剤（複数可）、及び／もしくは加工助剤（複数可）並びに／又はそれらの組合せなどの、少なくとも1種の他の成分を含むことができる。この成分のより具体的例は、NaOH、KOH、酢酸、ギ酸、クエン酸、リン酸、硫酸、又はそれらの任意の組合せである。例えば、塩基は、NaOH、KOH、及びそれらの混合物から選択され得、又は酸は、酢酸、ギ酸、クエン酸、リン酸、又は硫酸、及びそれらの混合物から選択され得る。液体は、使用されるエラストマーと非混和性である溶媒（複数可）であるか又はこれを含むことができる（例えば、エタノールなどのアルコール）。或いは、液体は、液体の総重量を基に約80wt%～100wt%の水又は90wt%～99wt%の水からなる。

10

【0071】

固体エラストマー

湿潤充填剤と共に使用され且つ混合される固体エラストマーに関して、固体エラストマーは、乾燥エラストマー又は実質的な乾燥エラストマーと考えることができる。固体エラストマーは、固体エラストマーの総重量を基に、5wt%以下の液体含量（例えば、溶媒又は水の含量）、例えば4wt%以下の、3wt%以下の、2wt%以下の、1wt%以下の、もしくは0.1wt%～5wt%、0.5wt%～5wt%、1wt%～5wt%、0.5wt%～4wt%などを有することができる。固体エラストマー（例えば出発固体エラストマー）は、全体的にエラストマー（例えば水などの出発液体が、5wt%以下の含量）であることができるか、或いは1以上の充填剤及び／又は他の成分も含むエラストマーであることができる。例えば、固体エラストマーは、予め分散された充填剤が湿潤充填剤に添加されているようなエラストマー中に予め分散された0.1wt%～50wt%の充填剤を伴う50wt%～99.9wt%のエラストマーであることができる。そのようなエラストマーは、非湿潤充填剤と固体エラストマーの間の乾式混合プロセスにより調製することができる。或いは、（例えば、本明細書に開示されたプロセスに従い）湿潤充填剤と固体エラストマーの混合により作製された複合材料が、固体エラストマーとして使用され、本明細書に開示されたプロセスに従い、湿潤充填剤と更に混合される。しかし、固体エラストマーは、液体マスターバッチプロセスにより作製された複合材料、混合物又は化合物ではなく、並びにエラストマーが、液体状態、例えばラテックス、懸濁液又は溶液である限りは、エラストマー中に分散された充填剤のいずれか他の予め配合された複合材料ではない。

20

30

【0072】

湿潤充填剤は、ミキサーへ個別に装填され、最終的にミキサー内でエラストマーと混合されることができる。固体エラストマーは、1ピース又は複数のピース又はバルク粒子材料であることができる。エラストマーの複数のピース（例えば、ストリップ、シート、塊）又はバルク粒子材料は、当該技術分野において周知の方法を用いる固体エラストマーの切断又は粉碎により実現され得る。これらのピースのサイズは、少なくとも1µm、例えば少なくとも10µm又は少なくとも100µm、最大10cm、最大5cm、又は最大1cmの寸法を有することができる。

40

【0073】

固体エラストマーの例は、天然エラストマー又は合成エラストマーの任意の固体形状を含むが、これらに限定されるものではない。

【0074】

複合材料が形成され及び送出された後、本方法は、複合材料を追加エラストマーと混合し、エラストマーの配合物を含有する複合材料を形成する更なる任意の工程を含むことができる。「追加エラストマー」は、混合工程において使用される固体エラストマーと同じ又は異なることができ、並びに本明細書に記載された任意のエラストマー、及びそれらの

50

乾燥複合材料、例えば天然ゴム又は合成エラストマー（例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）及びポリイソプレンゴム（IR）、エチレンプロピレンゴム（例えばEPDM）、イソブチレンベースのエラストマー（例えばブチルゴム）、ポリクロロプレンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（HNBR）、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、及びシリコンエラストマー）であることができる。合成エラストマー及び天然ゴムの配合物又は2種以上の合成もしくは天然ゴムとの配合物を含む、2種以上のエラストマーの配合物（第一及び第二の固体エラストマーの配合物）も同じく使用されてよい。例えばミキサーは、異なるエラストマーの2種以上の装填物が装填され、複合材料の配合物を形成することができる。或いはミキサーは、エラストマー配合物が装填され得る。別の選択肢として、本プロセスは、送出された複合材料を、追加エラストマーと混合し、配合物を形成することを含むことができる。或いはプロセスは、送出された複合材料を追加エラストマーと混合することを含むことができ、ここで追加エラストマーは、最初にミキサーに装填された固体エラストマーと同じであり、充填剤負荷量が希釈されている複合材料を形成する。或いはプロセスは、第一の送出された複合材料を、第二の送出された複合材料と配合することを含むことができ（第一及び第二の送出された複合材料は各々、湿潤充填剤及び固体エラストマーから作製される）、ここで第一及び第二の送出された複合材料は、同じ又は異なる充填剤を有することができるか（例えば、充填剤の配合物を形成する）、又は同じ又は異なるエラストマーを有することができる（例えば、エラストマーの配合物を形成する）。

【0075】

ミキサーへの装填

本明細書に開示された方法において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤が、ミキサーへ装填（例えば、供給、導入）される。例えば、固体エラストマー及び湿潤充填剤の装填は、固体エラストマー及び湿潤充填剤がミキサーへ導入される工程であることができる。固体エラストマー及び／又は充填剤の装填は、1以上の工程又は添加において起こり得る。装填は、ミキサーへの、固体エラストマー及び湿潤充填剤のバッチ、半連続又は連続フローの、非限定的に運搬、計測、排出及び／又は供給を含む任意の様式で起こり得る。固体エラストマー及び湿潤充填剤は、ミキサーへ予備混合物としては導入されず、ここでこの予備混合物は、固体エラストマー及び湿潤充填剤の組合せ以外の手段により調製された。固体エラストマー及び湿潤充填剤は、一緒に添加され得るが、固体エラストマーと湿潤充填剤の組合せ以外の手段により調製された混合物としてではない（例えば、湿潤充填剤は、エラストマーが連続相である固体エラストマー及び湿潤充填剤の組合せ以外の手段により、エラストマーへ予備分散されるものではない）。固体エラストマー及び湿潤充填剤からの混合物又は予備混合物又は予備配合物は、ミキサーへ装填されることができ、並びに例えばミキサー又は容器内で、いくつかの公知の方法により調製され得る。固体エラストマーの装填及び湿潤充填剤の装填は、全て一度に、又は逐次的に起こることができ、並びに任意の順番で起こることができる。例えば、（a）全ての固体エラストマーの最初の添加、（b）全ての湿潤充填剤の最初の添加、（c）最初に湿潤充填剤の一部と一緒に全ての固体エラストマーの添加、それに続く1回以上の湿潤充填剤の残りの部分の添加、（d）一部の固体エラストマーの添加、その後の一部の湿潤充填剤の添加、（e）少なくとも一部の湿潤充填剤が最初に添加され、引き続き少なくとも一部の固体エラストマー、或いは（f）同時又はほぼ同時の一部の固体エラストマー及び一部の湿潤充填剤の個別の装填物としてのミキサーへの添加。

【0076】

装填工程の選択肢として、湿潤充填剤のミキサーへの装填の前に、固体エラストマーが、予め決定された温度、例えば約90℃～100℃又はそれよりも高い温度に達するまで、固体エラストマーは、素練りされ得る。この温度は、90℃～180℃、100℃～180℃、110℃～170℃、120℃～160℃、又は130℃～160℃であることができる。エラストマーは、BanburyもしくはBrabenderミキサー、押出機、ロールミル

、連続コンパウンダー、又は他のゴム混合装置などの、内部ミキサーを用い、素練りされることができる。

【0077】

選択肢として、装填は、乾燥充填剤が、ミキサーへ導入され、及び液体（例えば、水を逐次又は同時に又はほぼ同時にのいずれかで）の添加により湿らされ、ミキサー内で湿潤充填剤を形成し、次に固体エラストマーがミキサーへ添加されるように成される。湿らされる乾燥充填剤の導入は、使用されることが意図された全ての充填剤又はその一部と共に実行され得る（例えば1以上の湿潤充填剤の追加部分が、ミキサーへ更に添加され、出発湿潤充填剤の意図された総量を得る）。

【0078】

選択肢として、固体エラストマー（全てもしくは一部）又は湿潤充填剤（全てもしくは一部）は、個別に、しかし互いに20分以内もしくは15分以内もしくは10分以内もしくは5分以内、又は互いに1分以内、30秒以内、又は互いに15秒以内に、ミキサーへ添加され得る。

【0079】

混合

混合に関して、混合は、1以上の混合工程で実行され得る。混合は、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤がミキサーに装填され、並びにミキサーの1個以上のローターを駆動するエネルギーが、混合システムに適用された時点で、始まる。1以上の混合工程は、装填工程が完了した後に起こり得るか、又は装填工程と任意の時間重なることができる。例えば、1以上の固体エラストマー及び／又は湿潤充填剤の一部は、混合が始まる前又は後に、ミキサーへ装填され得る。ミキサーはその後、固体エラストマー及び／又は充填剤の1以上の追加部分が装填され得る。バッチ混合に関して、装填工程は、混合工程が完了する前に、完了される。

【0080】

「1以上の混合工程」により、本明細書に開示された工程（例えば、先端速度、 T_z 、充填率、比エネルギー、比出力などの列挙されたパラメータを伴う）は、最初の混合工程、それに続く送出前の更なる混合工程であってよいことは理解される。或いは本明細書に開示された工程（例えば、先端速度、 T_z 、充填率、比エネルギー、比出力などの列挙されたパラメータを伴う）は、最初の混合工程として実行されることは必ずしも必要ではない。例えば1以上の混合工程は、固体エラストマー及び湿潤充填剤が、最小量の液体が蒸発により除去される条件下で混合される第一の混合工程を含むことができる。例えば第一の混合工程は、予備配合物を形成することができる。この第一の混合工程由来の混合物は、その後開示されたプロセスにより実行される第二の又は更なる混合工程（例えば、先端速度、 T_z 、充填率、比エネルギー、比出力などの列挙されたパラメータを伴う）に供され得る。当該技術分野において理解されるように、混合工程は、混合ステージと同等である。

【0081】

指摘したように、本明細書において開示された任意の方法における1以上の混合工程時に、導入された混合物及び／又は湿潤充填剤中に存在する液体の少なくとも一部は、蒸発により少なくとも一部除去される。選択肢として、混合物から除去される液体の大部分（wt%で）は、蒸発により起こる。例えば混合時に除去される液体の総重量を基に、液体の少なくとも50wt%は、蒸発により除去される。除去される液体の総重量は、湿潤充填剤の液体含量と、ミキサーから送出された際の複合材料中に残存する任意の液体及び複合材料がミキサーから送出される際にミキサー内に存在するか又は排液される任意の液体の合計との、液体含量間の差異から決定され得る。例えば複合材料が送出される場合、追加液体（例えば不揮発性液体）も、複合材料と共にもしくはその中で、又はミキサー内に供された出口を通じてのいずれかで送出されてよい。蒸発による液体除去は、ミキサーへ装填される湿潤充填剤中に含まれる全液体の少なくとも30wt%、少なくとも40wt%、少なくとも50wt%、少なくとも60wt%、少なくとも70wt%、少なくとも

10

20

30

40

50

80wt%、又は51wt%～100wt%、51wt%～95wt%、51wt%～90wt%、51wt%～80wt%、51wt%～70wt%、60wt%～100wt%、60wt%～95wt%、60wt%～90wt%、又は60wt%～80wt%を表すことができる。

【0082】

選択肢として、1以上の混合工程又は段階は、圧搾、圧縮、及び／もしくは絞り、又はそれらの任意の組合せにより、混合物から、液体の一部を更に除去することができる。或いは、複合材料が送出された後又はその間に、液体の一部は、ミキサーから排液されることができる。

【0083】

本明細書に開示された任意の方法において使用され得るミキサーに関して、充填剤を固体エラストマーと組合せる（例えば一緒に混合又は一緒に配合）ことが可能である任意の好適なミキサーが、利用され得る。ミキサー（複数可）は、バッチミキサー又は連続ミキサーであることができる。ミキサーとプロセスの組合せは、本明細書に開示された任意の方法において利用されることができ、並びにこれらのミキサーは、逐次、縦列で使用されるか、及び／又は他の加工装置と集積される。ミキサーは、内部もしくは閉鎖型ミキサーもしくは解放型ミキサー、又は押出機もしくは連続コンパウンダー又は混練ミキサー又はそれらの組合せであることができる。ミキサーは、充填剤を固体エラストマーへ練込むことが可能であるか、並びに／又はエラストマー中に充填剤を分散及び／もしくはエラストマー中の充填剤を分配することが可能である。ゴムコンパウンドを製造するための市販のミキサーのいずれか1台又は組合せを、本方法において使用することができる。

【0084】

ミキサーは、バッチ加工、連続加工、又は半連続加工が可能であることができる。ミキサーは、任意のチャンバー容量を有し得る。内部ミキサーは一般に、密封された(enclosed)混合チャンバーを備える。バッチミキサーに関して、チャンバー容量は、少なくとも1L、少なくとも2L、少なくとも5L、少なくとも10L、少なくとも20L、少なくとも50L、少なくとも100L、少なくとも250L、少なくとも300L、少なくとも600L、又は少なくとも1000L、例えば1L～1500L、10L～1200L、10L～1000L、10L～750L、10L～500L、10L～300L、10L～100L、20L～1500L、20L～1200L、20L～1000L、20L～750L、20L～500L、20L～300L、20L～100L、50L～1500L、50L～1200L、50L～1000L、50L～750L、50L～500L、50L～300L、又は50L～100Lである。

【0085】

典型的バッチ混合チャンバーの上端は、一般に「浮動重り」又は「ラム」と称される空気式又は油圧式ピストンにより上昇及び下降されることができる。ラムは、それを通して混合されるべき材料が導入される装填ドアを有する「供給ホッパー」として知られるハウジング内で作動する。ラムは、上昇し、材料（例えば少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤）を供給し、並びに下降し、混合物に圧力を加え、且つ混合チャンバー内に混合物を閉じ込める。典型的には、バッチの充填率及びラム圧は、ラムがラムとローターの間の隙間を最小化するためのその最低位置に達することができるように選択され、このことは良好な充填剤分散を可能にすることができる。その最低位置より上のラムの垂直距離は、「ラム撓み」として公知である。典型的バッチミキサーの底は、ピボット上に下降されることができ、これは「ドロップドア」として公知である。これは、ミキサーの含有物を送出又は「排出(dump)」するために使用される。

【0086】

ミキサーは、1個以上のローター（少なくとも1個のローター）を有し得る。例えば各ローターはそれ自身の円筒チャンバーの内側で回転し、これは他のローター（複数可）のチャンバー（複数可）へ接続されることができる。典型的には、バッチミキサーに関して、2個のローターが利用される。1個以上のローターの本体は、シャフトに取付られ、並

びに1つの統合された構成部分を形成することができる。シャフトは、それにエネルギー（電気エネルギー）が加えられる混合システムにより制御される。ローターは、混合物及び／又は混合物を形成する構成部分へエネルギーを付与するデバイスとみなすことができる。ローターは、冷却及び／又は加熱のためのスチーム又は水又は他の液体の内部回路又はチャンネルを備えるよう、デザインされることができる。2個のローターが存在する場合、これらは一般に、同一又は反対方向に旋回し、並びに同じ又は異なる速度（例えば、互いに20rpm以内又は互いに10rpm）で旋回することができる。ローターとチャンバー壁との及び／又はローター間の急激な収束(acute convergence)は、混合物への剪断アクションを付与し、且つ得られる集中的な作業は、一般に均質な混合物を作製する。少なくとも1個のローター又は1個以上のローターは、スクリー型ローター、嚙合式ローター、接線式ローター、混練ローター（複数可）、押出機に使用されるローター、重要な全比エネルギーを付与するロールミル、又はクレーパー(creper)ミルであることができる。一般に、1個以上のローターが、ミキサーにおいて利用され、例えばミキサーは、1個のローター（例えばスクリー型ローター）、2、4、6、8個又はそれ以上のローターを組込むことができる。ローターのセットは、所定のミキサー配置内に並行して及び／又は連続した方向で配置されることができる。

【0087】

混合物から蒸発する液体は、1つの場合においてラムと本体の間のギャップから及び／又は蒸発された液体（例えばスチーム）を放出するために設計されたポートもしくは送出口又はベントから、ミキサーを出ることができる。例えば連続ミキサー（液化押出機など）において、蒸発された液体は、ベントスタッファーを通して、又はベントもしくは送出口もしくはポートを通して定期的に材料（例えば蒸発された液体）をクリアにするピストンを通して、放出されることができる。

【0088】

1以上の混合工程は、単独の混合工程、例えば一段階又は一段階混合工程又はプロセスであることができ、ここで混合は、以下の条件の1以上の下で実行される：ミキサー温度の少なくとも1つは、混合時間の少なくとも50%について、少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する1個以上のローターを備える温度制御手段、及び／又は温度 T_z を65℃以上に設定する少なくとも1つの温度制御手段により制御され、充填率は68%以下であり、少なくとも2.5kW/kgの平均比出力が、混合時間及び／もしくは連続混合にわたり適用され、並びに／又は混合は、ミキサーが指定された温度に到達する前に、1種以上のゴム薬品の実質的非存在下で実行され；各々は、本明細書において更に説明されている。特定の場合において、一段階又は単混合工程において、複合材料は、10重量%を超えない液体含量で送出されることができる。他の実施態様において、2以上の混合工程又は混合ステージは、その混合工程が言及された条件の1以上の下で実行される限りは、実行され得る。

【0089】

多段階混合により、選択肢として、第二又はいずれかの数の後続の混合段階は、一段階のみの混合により混合された複合材料から調製されたコンパウンドと比べ、対応するコンパウンド特性を改善する複合材料を提供することができる。言い換えれば、一段階混合から形成された複合材料は、例えば第二段階に供される、追加段階の混合プロセスから形成された複合材料と比較され得る。そのような多段階混合が利用される場合、1以上の対応するコンパウンド特性（例えば、 $\tan \delta$ 及び／又は引張応力比）は改善され得る。この改善は、一段階混合に供された複合材料から調製されたコンパウンドと比べ、1以上特性の5%、10%、又は15%又はそれ以上の改善であることができる。この改善は、使用される充填剤の種類とは無関係に、及び使用されるエラストマーの種類とは無関係に得ることができる。例えば第二段階は、少なくとも1つの以下の条件下で操作される第二のミキサーにより実行されることができる：(i) 5psi以下のラム圧；(ii) その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；(iii) 浮動モードで操作されたラム；(iv) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；(v) ミキサーは、ラム

ーレスであること；及び、(v i) 混合物の充填率が、25%～70%であること。

【0090】

このプロセスは、1以上の混合工程及び／又は1以上のミキサーを利用することができる。例えば少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し混合物を形成し、蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去し、並びに10重量%を超えない液体含量を有する複合材料をミキサーから送出することは、1つのミキサーにおける1つの混合工程として起こることができる。2以上の混合工程の状況において、送出された生成物は、複合材料であるが、これは最終複合材料を形成するために更なる加工又は混合に供されるので、混合物と称されることもできる。別の例において、第一の混合工程は、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することを含み、並びに第二の混合工程は、10重量%を超えない液体含量を有する複合材料（又は混合物）を、ミキサーから送出することを含む。この選択肢において、第一及び第二の混合工程は、同じ又は異なるミキサーにおいて実行され得る。更に別の例において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し混合物を形成し、蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去し、及び10重量%を超えない液体含量を有する複合材料（又は混合物）を、ミキサーから送出することは、1つの混合工程として起こることができ、並びに第二の混合工程（同じ又は第二のミキサーにおいて）は、複合材料（又は混合物）を更に乾燥するために実行されることができる。言い換えると、このプロセスは、2個以上のミキサーを使用することを含むことができ、その結果混合物は、第一の混合工程において第一のミキサーで混合され、望ましいならば、その後取り出され、且つ第二の混合工程における第二のミキサーに装填されるなどである。2個以上が利用される場合、各ミキサーは、本方法で使用する他のミキサーと同じ又は異なることができる。例えば、複合材料（又は混合物）は、第一のミキサーから送出され、他方で第二のミキサーへ運搬され得る。別の例において、複合材料（又は混合物）は、ミキサーから送出され、その後同じミキサーへ戻し装填される（例えば、冷却後）。これらのプロセスは、多段階混合として公知であるが、必要に応じて多回数反復することができる。各ステージは、同じ又は1以上の異なる操作パラメータで混合することができる。

【0091】

充填剤（非湿潤）及び固体エラストマーによる典型的乾式混合プロセス時に、混合物の温度は、例えばエラストマーの素練り時の及び／又は充填剤がエラストマーへ練込まれる混合のエラストマーの粘性流れたために、少なくとも一部は上昇する。この上昇は、極めて迅速であり得、並びに混合物は典型的には、適切な充填剤分散が達成されるかどうかに関わらず、ゴムの実質的熱分解が起こる前に、送出される。

【0092】

混合プロセスにおける湿潤充填剤の練込みにより、液体の存在及びその後の蒸発は、エラストマー中の充填剤の分散を改善することができることが発見された。安定した最終複合材料を得るために、液体の量は減少される（例えば総複合材料重量を基に10%以下の量へ）。いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、液体の存在は、混合物を冷却及び／又は潤滑化することができ、これは温度増加の全般的速度を低下することができる、このことはエラストマーの実質的分解を伴わずに、混合又は滞留時間の増大及び改善された充填剤分散を可能にする。更にこれらは、改善された複合材料及び加硫ゴムの特性を生じることができる。

【0093】

温度制御

特定の実施態様において、少なくとも1つの混合工程において、本方法は、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度での混合を実施することを含む。代わりに言及されたように、本方法は、温度コントローラーの使用などにより、制御されたミキサー温度での混合を実施することを含むことができる。ミキサー温度の制御は、ミキサーの少なくとも1つの表面の温度を制御することを指す。選択肢として、ミキサー温度は、装填及び少なくとも1つの混合工程の両方の期間に、制御され得る。温度制御手段は、

少なくとも1つの表面を加熱又は冷却するミキサーの上及び／もしくは内の又はそうでなければミキサーに付随された（例えばミキサーに接続された）温度制御するデバイス、並びに／又はミキサーの1以上の部品であることができる。いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、温度制御手段を通じてミキサー温度、例えばミキサー表面温度を制御することにより、ミキサー表面での混合物の滑り及び掴みなどの混合の特徴は影響を受け得、このことは、ミキサー内の混合物の剪断及び粘性流れに影響を及ぼし、次に混合物による熱発生に影響を及ぼし得る。

【0094】

滑りは、液体が混合物中に存在する場合に、問題となり得る。いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、過剰な滑り（潤滑）のリスクは、ミキサー表面の表面温度が非常に低い場合により可能性がある。そのような過剰な滑りは、少ない粘性流れ及びそれに続く低い熱発生に繋がり得、このことは次に、蒸発による液体除去の速度を減少し、不十分もしくは不適切な混合、非効率もしくは不適切な乾燥、及び／又は長い混合時間を引き起こす。この場合、遅い充填剤練込み及び／又はエラストマー中の劣った充填剤分散が存在し得る。乾燥充填剤による典型的混合において、滑りは、重大な問題ではないが；しかし、混合物の粘性流れは、より顕著であり、且つより早い熱発生を生じる事があり得、このことはエラストマーを分解し得る。そのような迅速な熱発生は、混合物の迅速な温度上昇を生じるが、これはゴム分解を避けるために短い滞留時間及び混合時間を必要とする。不十分な混合及び不適切な充填剤分散が、生じ得る。

【0095】

いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、ミキサーの少なくとも1つの表面の温度制御を伴わないと、湿潤充填剤及び固体エラストマーの混合（例えば、少なくとも1つの温度制御手段の非存在下での混合）時に、滑り及び生じる温度特性、例えば温度プロファイルを制御する機会がより少なくなる。混合の最初のステージで、逐次混合プロセス又はバッチを操作する場合、ミキサー表面温度は、例えば室温から、例えば180℃以上の高温までの、広範な表面温度を有し得る。室温での固体エラストマー及び湿潤充填剤のミキサーへの装填は、過剰な滑りがより起こりやすいので、非効率な混合を引き起こすことがあり、並びに混合物の熱発生は、遅延されるか又は起こらないことさえある。結果として、この混合は、非効率であるか、又は混合物は、混合物表面に高い液体含量及び／又は練込まれない充填剤を伴い送出され得る。固体エラストマー及び湿潤充填剤の温度制御手段の非存在下でのミキサーへの高温での装填は、液体の非常に迅速な蒸発を引き起こし得、且つ湿潤充填剤を使用する恩恵は、認められない。温度制御手段を伴わないと、混合特性及び混合物品質は、制御することが困難となり、並びに混合プロセス間で変化することがある。液体の沸点以上の温度で、液体のフラッシング及び喪失が起こることがある。液体の喪失が蒸気の形をとる場合、蒸気は、充填剤を運搬し、充填剤収量損失に繋がることがある。一部の状況において、ミキサー部品の高い表面温度は、安全性欠陥を生じることがある。

【0096】

いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、ミキサー表面温度が制御される場合（温度制御手段によるなど）、混合物とミキサー表面の間の滑りは制御され得、これは次に、混合物の粘性流れ及び生じる熱発生に影響を及ぼし得る。加えて又は代わりに、制御されたミキサー表面温度は、混合物によるミキサー表面のより良い掴みを可能にし得る。ミキサー表面温度を制御することにより、粘性流れ、熱発生及び目標送出温度に達するまでの混合時間を制御することが可能になる。

【0097】

いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、いずれか他の機序の代わりに又は加えて、少なくとも1つの温度制御手段によるミキサー表面温度の制御は、混合物の表面又はバルクの温度の制御を可能にすることができる。混合の開始時に、混合物中の固体エラストマーは、典型的には室温であり、ミキサー表面温度が混合物の温度よりも高いような状況において、ミキサー表面は、混合物の少なくとも一部へ熱を移動するこ

とができ、その結果混合物表面温度は上昇し得る。いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、いずれか他の機序の代わりに又は加えて、混合物表面温度の上昇は、混合物をミキサー表面に掴ませ、滑りを減少し、且つミキサーが、より多くのエネルギーを混合物へ投入し、並びに粘性流れにより十分な熱を発生し、最終的に液体を除去することを可能にする。一旦混合物温度がミキサー表面温度を超えたならば、ミキサー表面は、混合物からの熱の移動を可能にし得る。別の言い方をすると、ミキサーは、混合物の少なくとも一部を冷却し、例えば表面又はバルクを冷却する。この冷却は、迅速な温度上昇を遅延し、且つゴムを分解しない温度での、より長い混合時間及び滞留時間を可能にする。

【0098】

いずれかの機序（複数可）による、このミキサー表面温度全体の制御は、より長い混合時間又は滞留時間の機会を提供することができ、このことは、少なくとも1つのミキサー表面の温度制御を伴わない混合プロセスと比べ、改善された充填剤分散及び／又は改善されたゴム－充填剤相互作用及び／又は一貫した混合及び／又は効率的混合を生じ得る。

【0099】

この温度制御手段は、ミキサーの1以上の部品のチャンネルを通る熱媒液の流れ又は循環であることができるが、これらに限定されるものではない。例えば熱媒液は、水又は熱媒油であることができる。例えば熱媒液は、ローター、混合チャンバー壁、ラム、及びドロップドアを流れることができる。他の実施態様において、熱媒液は、ジャケット（例えば液体流れ手段を有するジャケット）又はミキサーの1以上の部品の周りのコイル内を流れることができる。別の選択肢として、温度制御手段（例えば熱を供給する）は、ミキサー内にはめ込まれた電気素子であることができる。温度制御手段を提供するシステムは、熱媒液の温度又はミキサーの1以上の部品の温度のいずれかを測定する手段を更に含むことができる。この温度測定値は、熱媒液の加熱及び冷却を制御するために使用されるシステムへ送られる。例えばミキサーの少なくとも1つの表面の望ましい温度は、ミキサーの1以上の部品、例えば、壁、ドア、ローターなどに隣接するチャンネル内に配置された熱媒液の温度を設定することにより、制御され得る。

【0100】

少なくとも1つの温度制御手段の温度は、例として1以上の温度制御ユニット（“TCU”）により設定され且つ維持されることができ、この設定温度又はTCU温度は、本明細書において「T_z」とも称される。熱媒液を組込む温度制御手段の場合、T_zは、液体それ自身の温度の指標である。温度制御手段により提供された加熱又は冷却は、T_zに応じて、ミキサーもしくはミキサーの1以上の部品の少なくとも1つの表面へ移動され；熱は、少なくとも1つの表面へ又は表面から移動され、次にミキサー内の材料へ又は材料から移動され、混合物又はその一部のバルク温度、例えば混合物の局所温度に影響を及ぼす。熱媒液の流れが十分である場合、移動された加熱又は冷却は、T_zにかなり近いミキサー部品の温度を生じるはずである。選択肢として、チャンネル内の熱媒液の速度は、少なくとも1 m/sである。

【0101】

このミキサーは、ミキサー部品（複数可）又は混合物の温度のより正確な測定を提供するために、ミキサーの異なる部品に配置された熱電対を有することができる。市販のミキサーに据付けられた典型的熱電対は、混合物の温度の測定に有効である。少なくとも1つの表面の温度は、T_zから逸脱することがあるが、依然かなりT_zの近似値であり、例えば少なくとも1つの表面の平均表面温度は、T_zから±5%、±10%、±20%だけ逸脱している。

【0102】

代替又は追加の実施態様において、温度制御手段又はデバイスは、温度モニター／設定デバイスと、加熱／冷却デバイス、例えば液体を加熱するか又は液体を冷却し、設定温度を維持する能力を有する、ヒーター、チラー又はヒーター－チラー組合せなどの間に、通信回線を備える。

10

20

30

40

50

【0103】

このミキサーは、各々、ミキサー内又はミキサーの区画に温度制御の領域を提供する、例えば2、3又はそれよりも多いなど、2つ以上の温度制御手段又はデバイスをも有することができる。2つ以上の温度制御手段又はデバイスが利用される場合、各温度制御デバイス又は手段は、同じ又は異なる T_z 温度を利用することができる。更なる例として、2つ以上の温度制御デバイス又は手段が利用される場合、各設定温度間の温度差は、 0°C 又は約 0°C であることができるか、もしくは 1°C ～ 100°C 又は 1°C ～ 50°C 、例えば 5°C ～ 50°C の温度差であることができる（例えば、 T_{z1} 、 T_{z2} 、 T_{z3} は、 $\pm 0^{\circ}\text{C}$ 又は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 又は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 又は $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 又は $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 40^{\circ}\text{C}$ など）。1以上の温度制御手段又はデバイス（複数可）は、ミキサー（複数可）の任意の位置又は部品に配置され得る。例えば、ミキサーもしくはミキサーチャンバーの壁（複数可）もしくは全ての壁、及び／又はラム、及び／又はドロップドア（複数可）、及び／又は1個以上のローター、及び／又は押出ヘッドは、1又は複数の温度制御領域を形成するように、温度制御されることができる。選択肢として、少なくとも1つの温度制御手段は、少なくともミキサーの壁を加熱する。

10

【0104】

言及したように、1つのミキサー温度又は複数のミキサー温度は、少なくとも1つの温度制御手段により制御され得る。選択肢として、概して温度制御手段は、 5°C ～ 150°C の範囲又は 5°C ～ 155°C の範囲である、温度 T_z に設定され得る。例えばミキサーに液体ジャケットが装備されている場合、ミキサー内の材料に熱が移動する前に、液体ジャケットを通過する熱媒液は、 T_z 又は約 T_z であり、例えば T_z の 5°C 以内又は 2°C 以内又は 1°C 以内である。選択肢として、温度制御手段は、 30°C ～ 150°C 、 40°C ～ 150°C 、 50°C ～ 150°C 、又は 60°C ～ 150°C 、例えば 30°C ～ 155°C 、 30°C ～ 125°C 、 40°C ～ 125°C 、 50°C ～ 125°C 、 60°C ～ 125°C 、 30°C ～ 110°C 、 40°C ～ 110°C 、 50°C ～ 110°C 、 60°C ～ 110°C 、 30°C ～ 100°C 、 40°C ～ 100°C 、 50°C ～ 100°C 、 60°C ～ 100°C 、 30°C ～ 95°C 、 40°C ～ 95°C 、 50°C ～ 95°C 、 30°C ～ 90°C 、 40°C ～ 90°C 、 50°C ～ 90°C 、 65°C ～ 95°C 、 60°C ～ 90°C 、 70°C ～ 110°C 、 70°C ～ 100°C 、 70°C ～ 95°C 、 70°C ～ 90°C 、 75°C ～ 110°C 、 75°C ～ 100°C 、 75°C ～ 95°C 、又は 75°C ～ 90°C の範囲である、温度 T_z に設定されることができる。他の範囲は、当該技術分野において利用可能な装置において可能である。温度制御手段は、装填工程時に、これらの温度 T_z のいずれかに設定され得る。

20

30

【0105】

他の実施態様において、温度制御手段は、典型的に乾式混合に使用される温度よりもより高い温度、例えば温度 65°C （ T_z ）以上に設定され得る。この T_z は、温度制御手段により与えられる。例えばミキサーに液体ジャケットが装備されている場合、ミキサー内の材料に熱が移動する前に、液体ジャケットを通過する熱媒液は、この温度又はほぼこの温度であり、例えば 5°C 以内又は 2°C 以内又は 1°C 以内である。（ T_z ）は、 65°C ～ 140°C 、又は 65°C ～ 130°C 、又は 65°C ～ 120°C 、又は 65°C ～ 110°C 、又は 65°C ～ 100°C 、又は 65°C ～ 95°C 、又は 70°C ～ 130°C 、又は 70°C ～ 120°C 、又は 70°C ～ 110°C 、又は 70°C ～ 100°C 、又は 80°C ～ 140°C 、又は 80°C ～ 130°C 、又は 80°C ～ 120°C 、又は 80°C ～ 110°C 、又は 80°C ～ 100°C の範囲の温度、又はこれらの範囲の内部もしくは上回るもしくは下回る他の温度に設定され得る。

40

【0106】

最適 T_z 値は、充填剤の種類を基に選択され得る。例えば、カーボンブラック及びケイ素処理カーボンブラックを含有する充填剤（例えば、充填剤の少なくとも $50\text{wt}\%$ 、少なくとも $75\text{wt}\%$ 、少なくとも $90\text{wt}\%$ 、又は全てもしくは実質的に全てが、カーボンブラック又はケイ素処理カーボンブラックである）に関して、 T_z は、本明細書に説明された値、例えば、 65°C 以上又は 65°C ～ 100°C を有することができる。充填剤がシリカである場合、 T_z 値は、 40°C ～ 110°C 、 40°C ～ 100°C 、例えば、 40°C

50

～90℃、40℃～80℃、40℃～75℃、50℃～110℃、50℃～100℃、50℃～90℃、50℃～80℃、50℃～75℃、60℃～110℃、又は60℃～100℃の範囲であることができる。

【0107】

選択肢として、例えばミキサー条件が、十分な機械的エネルギー投入を生じる場合、 T_z の上限は、湿潤充填剤中の液体の沸点を実質的に超えてはならない。非常に迅速な蒸発が起こる場合、これは、十分な混合が起こる前に、液体除去を生じることができ、並びに加えて、充填剤の一部は、蒸気（例えばスチーム）と一緒にミキサーベントを通じて逃げることができ、送出された複合材料中の充填剤の不十分な負荷量及び高い充填剤収量損失を生じる。更に喪失された充填剤の一部は、複合材料の表面を被覆することができる。選択肢として、 T_z の上限は、ほぼ液体の沸点であるように、例えば液体の沸点の+10℃、又は+5℃、又は+1℃、又は-1℃、又は-5℃、又は-10℃であるように選択される。

10

【0108】

混合物の温度が装填時又は混合の早い段階の液体の沸点を上回ることを防止する選択肢は、ミキサーへの湿潤充填剤の添加のステージである。例えば、充填剤の画分又は一部は、開始時に添加され、及び残りは、混合サイクルにおいて後に添加される（1以上の添加工程において）。別の選択肢は、全ての湿潤充填剤が、サイクルの開始時もしくはその近くに添加されることを可能にするミキサー条件を選択することである。別の選択肢は、混合物を冷却するためにミキサー（例えばミキサーチャンバー）へ追加の液体（例えば水）を添加することである。

20

【0109】

全比エネルギー

乾式混合と比べ、充填剤型、エラストマー型、及びミキサー型が類似の状況下で、本プロセスは、より高いエネルギー投入を可能にすることができる。湿潤充填剤からの液体の制御された除去は、より長い混合時間を可能にし、結果として充填剤の分散を改善する。このエネルギー投入は、混合プロセス時に複合材料へ与えられる生じる全比エネルギーにより示すことができる。例えば少なくとも湿潤充填剤及び固体エラストマーが、ミキサーに装填され並びにエネルギーが、少なくとも1個のローターへ加えられる場合に、混合は起こる。例えばバッチミキサーにおいて、全比エネルギーは、乾燥重量ベースの複合材料1kg当たりの、固体エラストマー及び／又は湿潤充填剤の装填と送出の間に、ローター（複数可）に加えられたエネルギーを考慮に入れる。連続ミキサーに関して、全比エネルギーは、定常状態条件での、乾燥重量ベースの生産物1kg当たりの動力投入(power input)である。多段階混合を有するプロセスに関して、全比エネルギーは、各混合プロセス由来の比エネルギーの合計である。全比エネルギーの決定は、好ましくは送出された複合材料の造形又は形成に使用されるエネルギーの量は含まない（例えば、複合材料のロール練りのエネルギーは除外する）。得られる「全比エネルギー」は、本明細書において定義したように、乾燥重量ベースの複合材料の1質量当たり(per mass)の、1個以上のローターを駆動する混合システムに加えられるエネルギー E_R （例えば、電気エネルギー）である。この全比エネルギーは、 $E_{全}$ と指定されることもできる。本明細書に説明したように、本プロセスは、妥当な時間での水の蒸発又は除去と、比較的長い混合時間が釣り合っている選択された作業条件下での全比エネルギーを提供する。

30

40

【0110】

選択肢として、本プロセスは、少なくとも1つの混合工程において、得られる全比エネルギーが、少なくとも1, 100kJ/kg複合材料、少なくとも1, 200kJ/kg、少なくとも1, 300kJ/kg、又は少なくとも1, 400kJ/kg又は少なくとも1, 500kJ/kg、例えば、少なくとも1, 600kJ/kg、少なくとも1, 700kJ/kg、少なくとも1, 800kJ/kg、少なくとも1, 900kJ/kg、少なくとも2, 000kJ/kg、少なくとも2, 500kJ/kg、又は少なくとも3, 000kJ/kgであるような混合を実施することを含む。特定のシステムの代替とし

50

て、全比エネルギーは、 $1,000\text{ kJ/kg} \sim 3,000\text{ kJ/kg}$ 、例えば $1,000\text{ kJ} \sim 2,500\text{ kJ/kg}$ 、 $1,100\text{ kJ} \sim 2,500\text{ kJ/kg}$ などの範囲であることができる。選択肢として、全比エネルギーは、約 $1,400\text{ kJ/kg}$ 複合材料又は約 $1,500\text{ kJ/kg}$ 複合材料（もしくはミキサー内に存在する混合物 1 kg 当たり） $\sim$ 約 $10,000\text{ kJ/kg}$ 複合材料（もしくはミキサー内に存在する混合物 1 kg 当たり）、例えば $2,000\text{ kJ/kg} \sim$ 約 $5,000\text{ kJ}$ 、又は $1,500\text{ kJ/kg} \sim 8,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,500\text{ kJ/kg} \sim 7,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,500\text{ kJ/kg} \sim 6,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,500\text{ kJ/kg} \sim 5,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,500\text{ kJ/kg} \sim 3,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,600\text{ kJ/kg} \sim 8,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,600\text{ kJ/kg} \sim 7,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,600\text{ kJ/kg} \sim 6,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,600\text{ kJ/kg} \sim 5,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,600\text{ kJ/kg} \sim 4,000\text{ kJ/kg}$ 、 $1,600\text{ kJ/kg} \sim 3,000\text{ kJ/kg}$ の範囲、又はこれらの範囲のいずれかの他の値であることができる。

【0111】

充填剤添加後の比エネルギー

全比エネルギーに加え、 $E_{100\% \text{ filler}}$ 及び $E_{75\% \text{ filler}}$ の理解、並びにそれらがどのように全比エネルギーと比べられるかは、本明細書に開示された1以上の局面において有用であり得る。 $E_{100\% \text{ filler}}$ は、一度に全ての充填剤の100%（重量で）が、混合時（ミキサー内）に添加又は存在し、並びに複合材料が、送出され及び10重量%を超えない、例えば、5重量%を超えない、4重量%を超えない、3重量%を超えない、もしくは2重量%を超えない液体含量を有するまでに利用される比エネルギーの量（乾燥複合材料 1 kg 当たりの kJ ）である。更に $E_{75\% \text{ filler}}$ は、一度に全ての充填剤の75%（wt）が、混合時に添加又は存在し、複合材料が、送出され及び10重量%を超えない、例えば、5重量%を超えない、4重量%を超えない、3重量%を超えない、もしくは2重量%を超えない液体含量を有するまでに利用される比エネルギーの量（乾燥複合材料 1 kg 当たりの kJ ）である。 $E_{100\% \text{ filler}}$ 及び $E_{75\% \text{ filler}}$ が測定される様式は、混合のために投入されたエネルギーの量が計算される時点を除いて、全比エネルギーとは異なる。

【0112】

$E_{100\% \text{ filler}}$ 及び $E_{75\% \text{ filler}}$ は、混合を開始又は再開（後者は、2回以上の充填剤添加工程が実行される場合である）するために充填剤がミキサーに装填された後、ラムが下降された時点から測定することができる。従って充填剤が一度に全て添加されない場合、 $E_{100\% \text{ filler}}$ は、 $E_{75\% \text{ filler}}$ とは異なる。並びに全ての充填剤が任意の混合前に添加されない限りは、全比エネルギーは、 $E_{100\% \text{ filler}}$ 及び $E_{75\% \text{ filler}}$ よりも高いであろう。様々な実験から、選択肢として、最小 $E_{100\% \text{ filler}}$ 及び最小 $E_{75\% \text{ filler}}$ に関して、最小全比エネルギーと必ずしも同じでなくてよい優先傾向が理解され得る。時には、充填剤－エラストマー相互作用のより良い理解が、本明細書に開示された1以上の方法に結びつけられた $E_{100\% \text{ filler}}$ 及び／又は $E_{75\% \text{ filler}}$ の研究及び理解により達成され得る。

【0113】

ゴムコンパウンドの特性は、一部、配合表（エラストマーの選択、充填剤の型など）及びこれらの成分はどのように一緒にされるか（例えば、混合を通して）により推進される。所定の材料の選択及び充填剤負荷量に関して、特性は、（a）エラストマーマトリックス中の充填剤分散の程度及びその分布、（b）充填剤とポリマーの間の接着（相互作用）、（c）ポリマー特性、並びに他の因子により影響され得る。この問題点は、負に影響する相互作用及び／又はポリマーの分解を伴わない混合により、分散が増加することである。高エネルギー投入からの分解は、ポリマー鎖の破壊及び天然ゴムなどのエラストマーの酸化、又は合成ゴムのゲル形成として観察され得る。いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、乾燥充填剤との混合と比べ、湿潤充填剤とは、より大きい比エネルギーが、混合物へ適用され、分散のために利用され得る。このエネルギーは、次に一部、液体の蒸発により放出されることができる。これは、エネルギー投入の大部分が、

温度上昇、その後エラストマーの可能性のある分解を生じる、乾式混合とは対照的である。

【0114】

充填剤に関して、例えば充填剤が、カーボンブラック又はカーボンベースの充填剤（二相カーボンブラック－シリカ又はカーボンブラック－ケイ素凝塊、例えばケイ素－処理カーボンブラックなど）を含むか又はこれらである場合、或いは充填剤が主に（総充填剤の重量により）カーボンブラック又はカーボンベースの充填剤である場合、得られるゴムコンパウンドの特性において所望の改善を得るために、充填剤の実質的量（複合材料中の全湿潤充填剤の少なくとも75重量%）がミキサーへ装填された後、湿潤充填剤を分散する比エネルギー（E）の好ましい最小量が存在することができる。

【0115】

例えば少なくとも1つの選択肢として、 1100 kJ/kg （ $E_{100\% \text{ filler}}$ ）又は 1300 kJ/kg （ $E_{75\% \text{ filler}}$ ）の最小エネルギー値は、得られる加硫ゴムの望ましい1以上の補強特性、又は他のエラストマー特性（例えば、 $M300/M100$ 及び/又はヒステリシス（ $\tan \delta$ ））を達成する際に有用であることがわかった。従ってこれらのエネルギー値を下回る、カーボンブラック又はケイ素－処理カーボンブラックなどの主に湿潤カーボンベースの充填剤によるシステムに関して、複合材料は、最適未満である特性を持つ加硫ゴムを生じることができる。

【0116】

選択肢として、本プロセスは、少なくとも1つの混合工程において、得られる $E_{100\% \text{ filler}}$ が、複合材料 1 kg 当たり少なくとも1, 100 kJ 、例えば、少なくとも1, 150 kJ/kg 、少なくとも1, 200 kJ/kg 、少なくとも1, 300 kJ/kg 、少なくとも1, 400 kJ/kg 、少なくとも1, 500 kJ/kg 、少なくとも2, 000 kJ/kg 、又は少なくとも3, 000 kJ/kg であるように混合を実施することを含む。選択肢として、 $E_{100\% \text{ filler}}$ は、約1, 100 kJ/kg 複合材料（又はミキサー内に存在する混合物 1 kg 当たり）～約10, 000 kJ/kg 複合材料（又はミキサー内に存在する混合物 1 kg 当たり）、例えば1, 100 kJ/kg ～約5, 000 kJ 又は1, 200 kJ/kg ～8, 000 kJ/kg 、1, 300 kJ/kg ～7, 000 kJ/kg 、1, 400 kJ/kg ～6, 000 kJ/kg 、1, 500 kJ/kg ～5, 000 kJ/kg 、1, 500 kJ/kg ～3, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～8, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～7, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～6, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～5, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～3, 000 kJ/kg の範囲、又はこれらの範囲の任意の他の値であることができる。

【0117】

選択肢として、本プロセスは、少なくとも1つの混合工程において、得られる $E_{75\% \text{ filler}}$ が、複合材料 1 kg 当たり少なくとも1, 300 kJ 、例えば、少なくとも1, 350 kJ/kg 、少なくとも1, 400 kJ/kg 、少なくとも1, 500 kJ/kg 、少なくとも1, 600 kJ/kg 、少なくとも1, 700 kJ/kg 、少なくとも1, 800 kJ/kg 、又は少なくとも2, 000 kJ/kg 又は少なくとも3, 000 kJ/kg であるような混合を実施することを含む。選択肢として、 $E_{75\% \text{ filler}}$ は、約1, 300 kJ/kg 複合材料（又はミキサー内に存在する混合物 1 kg 当たり）～約10, 000 kJ/kg 複合材料（又はミキサー内に存在する混合物 1 kg 当たり）、例えば1, 350 kJ/kg ～約5, 000 kJ 又は1, 400 kJ/kg ～8, 000 kJ/kg 、1, 500 kJ/kg ～7, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～6, 000 kJ/kg 、1, 700 kJ/kg ～5, 000 kJ/kg 、1, 800 kJ/kg ～3, 000 kJ/kg 、1, 900 kJ/kg ～8, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～7, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～6, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～5, 000 kJ/kg 、1, 600 kJ/kg ～3, 000 kJ/kg の範囲、又はこれらの範囲の任意の他の値であることができる。

【0118】

比出力

選択肢として、本方法は、1以上の混合工程時の平均比出力（比エネルギー／混合時間、 kW/kg ）を適用することを含む。平均比出力は、第一段階の混合など、単独の混合工程について報告されることができ、ここでは、混合ステージに関する平均比出力＝比エネルギー／混合時間である。混合時間は、ラム停止時間であることができる。連続混合に関して、平均比出力は、ミキサー滞留時間により除算された平均比エネルギーにより計算することができる。或いは連続混合に関して、平均比出力（ kW ）は、特定の時点でミキサー内部の材料の質量（ kg ）により除算された規定された期間にわたり計算される。

【0119】

選択肢として、適用される平均比出力は、混合時間にわたり少なくとも $2.5 \text{ kW}/\text{kg}$ 、例えばラム停止時間にわたり少なくとも $3 \text{ kW}/\text{kg}$ 、少なくとも $3.5 \text{ kW}/\text{kg}$ 、少なくとも $4 \text{ kW}/\text{kg}$ 、少なくとも $4.5 \text{ kW}/\text{kg}$ 、 $2.5 \text{ kW}/\text{kg} \sim 10 \text{ kW}/\text{kg}$ 、 $2.5 \text{ kW}/\text{kg} \sim 9 \text{ kW}/\text{kg}$ 、 $2.5 \text{ kW}/\text{kg} \sim 8 \text{ kW}/\text{kg}$ 、又は $2.5 \text{ kW}/\text{kg} \sim 10 \text{ kW}/\text{kg}$ である。選択肢として、非限定的に、充填剤中の液体含量、 T_z 、充填率、及び／又は先端速度を含む1以上のパラメータは、所望の比出力を達成するように選択されることができる。

【0120】

湿潤充填剤との混合時に十分に高い平均比出力が利用される場合、混合時間、例えばラム停止時間は、効率及び製品特性の両方に適している量に減少することができる。従って選択肢として、本方法は、少なくとも1以上の混合工程において、10分以下、例えば8分以下、又は6分以下であるラム停止時間にわたり、少なくとも $2.5 \text{ kW}/\text{kg}$ （又は本明細書に開示された他の範囲）の平均比出力を適用することを含む。

【0121】

例えばミキサー内の1個以上のローターにより与えられる、加えられるエネルギーは、一定であるか又は比較的一定であることができる。選択肢として、瞬間比エネルギー／単位時間（ $\text{kJ}/(\text{分} \cdot \text{kg})$ ）（比出力）は、混合プロセス時の平均比エネルギー／単位時間（平均比出力）の10%以内であり得る。

【0122】

先端速度

選択肢として、本プロセスは、少なくとも1つの混合工程において、1個以上のローターを、混合時間の少なくとも50%について少なくとも $0.5 \text{ m}/\text{s}$ の先端速度で、又は混合時間の少なくとも50%について少なくとも $0.6 \text{ m}/\text{s}$ の先端速度で操作するように、混合を実施することを含む。混合システムへ投入されたエネルギーは、少なくとも一部は、少なくとも1個のローターの速度及びローター型の関数である。先端速度は、ローター直径及びローター速度を考慮し、下記式に従い計算することができる：

$$\text{先端速度、m/s} = \pi \times (\text{ローター直径、m}) \times (\text{回転速度、rpm}) / 60$$

先端速度は、混合の経過にわたり変動し得るので、選択肢として、少なくとも $0.5 \text{ m}/\text{s}$ 又は少なくとも $0.6 \text{ m}/\text{s}$ の先端速度が、混合時間の少なくとも50%について、例えば混合時間の少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも95%、又は実質的に全てについて達成される。先端速度は、混合時間の少なくとも50%、又は先に列挙した混合の他の部分について、少なくとも $0.6 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $0.7 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $0.8 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $0.9 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $1.0 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $1.1 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $1.2 \text{ m}/\text{s}$ 、少なくとも $1.5 \text{ m}/\text{s}$ 又は少なくとも $2 \text{ m}/\text{s}$ であることができる。先端速度は、混合時間を最小化するように選択することができるか、又は $0.6 \text{ m}/\text{s} \sim 10 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.6 \text{ m}/\text{s} \sim 8 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.6 \sim 6 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.6 \text{ m}/\text{s} \sim 4 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.6 \text{ m}/\text{s} \sim 3 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.6 \text{ m}/\text{s} \sim 2 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.7 \text{ m}/\text{s} \sim 4 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.7 \text{ m}/\text{s} \sim 3 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.7 \text{ m}/\text{s} \sim 2 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.7 \text{ m}/\text{s} \sim 10 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.7 \text{ m}/\text{s} \sim 8 \text{ m}/\text{s}$ 、 $0.7 \sim 6 \text{ m}/\text{s}$ 、 $1 \text{ m}/\text{s} \sim 10 \text{ m}/\text{s}$ 、 $1 \text{ m}/\text{s} \sim 8 \text{ m}/\text{s}$ 、 $1 \text{ m}/\text{s} \sim 6 \text{ m}/\text{s}$ 、 $1 \text{ m}/\text{s} \sim 4 \text{ m}/\text{s}$ 、 $1 \text{ m}/\text{s} \sim 3 \text{ m}/\text{s}$ 、又は $1 \text{ m}/\text{s} \sim 2 \text{ m}/\text{s}$ （

例えば、混合時間の少なくとも50%又は本明細書において説明された他の混合時間について）であることができる。代わりに又は加えて、先端速度は、処理量を最大化するように選択されることができる。時間／処理量の考察は、混合時間の減少につれて、送出された複合材料中の液体レベルは、増加してよいことを考慮してよい。特定の状況において、送出された複合材料の所望の液体含量と釣り合いのとれた、より高い処理量について高い先端速度で混合を実行することは恩恵があるであろう（例えば、過剰に高い先端速度は、より短い滞留時間又は混合時間を生じ、これは十分な充填剤分散又は複合材料からの液体の十分な除去をもたらさない）。

【0123】

送出、混合時間、及び排出又はミキサー温度

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、ミキサーからの送出工程が起こり、且つ10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも1phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を生じ、ここで複合材料は、10重量%を超えない液体含量を有する。混合サイクル時に、液体の多くが複合材料及び練込まれた充填剤から放出された後、この混合物は、温度の上昇を経験する。エラストマーを分解する過剰な温度上昇は、避けることが望ましい。送出（例えば、バッチ混合中の「排出」）は、そのような分解を最小化するために選択された時間又は温度又は比エネルギー又は出力のパラメータを基に起こり得る。

【0124】

一実施態様において、混合時間は、装填が完了する期間から送出までで決定され得る。バッチ内部ミキサーに関して、混合時間は、ラム停止時間、例えばラムが最低位置に操作される時間、例えばラムが十分に閉鎖もしくは収容(seated)された時間から決定され得る。他の実施態様において、ラムの最低位置は、ラム撈み（本明細書に開示されたような）の特定量をもたらし得、例えば最低位置からの最大ラム撈みは、ローターの直径の30%を超えない距離である。混合時間は、エラストマー及び／又は充填剤の1以上の追加部分を装填するなど、追加の成分を装填する場合の時間を包含しない。選択肢として、連続ミキサーについて、名目上の混合時間（又は滞留時間）は、ミキサーチャンバー容積及び容積生産速度から計算することができる。

【0125】

選択肢として、送出は、規定された混合時間を基に起こる。混合の開始と送出の間の混合時間は、約1分以上、例えば約1分～40分、約1分～30分、約1分～20分、又は1分～15分、又は5分～30分、又は5分～20分、又は5分～15分、又は1分～12分、又は1分～10分、又は3分～30分、又は他の時間であることができる。或いはバッチ内部ミキサーに関して、ラム停止時間は、バッチ混合時間を、例えばミキサーが、ラムにより、その最低位置で、例えば十分に収容された位置又は本明細書に説明されたようなラム撈みで操作される時間をモニタリングするためのパラメータとして使用され得る。例えば、ラム停止時間は、3分～30分、3分～20分、3分～10分、5分～30分、5分～20分、5分～10分の範囲であることができる。

【0126】

選択肢として、送出は、排出又は送出温度（ミキサー温度）を基に起こる。例えば、ミキサーは、120℃～180℃、120℃～190℃、130℃～180℃、例えば140℃～180℃、150℃～180℃、130℃～170℃、140℃～170℃、150℃～170℃の範囲、又はこれらの範囲内もしくは範囲外の他の温度の排出温度を有することができる。

【0127】

複合材料の液体含量

本方法は更に、形成される複合材料のミキサーからの送出を含む。送出された複合材料は、複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有することができ、これは下記式に概説される：

$$\text{複合材料の液体含量\%} = 100 * [\text{液体の質量}] / [\text{液体の質量} + \text{乾燥複合材料の質}]$$

10

20

30

40

50

量]。

【0128】

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、送出された複合材料は、複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量、例えば複合材料の総重量を基に9wt%を超えない、8wt%を超えない、7wt%を超えない、6wt%を超えない、5wt%を超えない、2wt%を超えない、又は1wt%を超えない量を有し得る。この量は、プロセスの最後にミキサーから送出される複合材料の総重量を基に、約0.1wt%~10wt%又は約0.5wt%~9wt%又は約0.5wt%~約7wt%の範囲であることができる。本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、液体含量（例えば「水分率」）は、複合材料の総重量を基に複合材料中に存在する液体の測定された重量%であることができる。

10

【0129】

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、送出された複合材料は、任意に10重量%以下の液体含量を有することができる一方で、送出される複合材料中に保持されないミキサー内に存在する液体（例えば水）があつてよい。この過剰な液体は、複合材料の一部ではなく、並びに複合材料から計算されたいずれかの液体含量の一部ではない。

【0130】

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、ミキサーに装填された材料の総液体含量（又は総含水量又は総水分率）は、プロセスの最後に送出された複合材料の液体含量よりも高い。例えば、送出された複合材料の液体含量は、10%~99.9%（wt%対wt%）、10%~95%、又は10%~50%の量だけ、ミキサーへ装填された材料の液体含量よりも低いことができる。

20

【0131】

充填剤負荷量

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、本方法の一部として送出工程において、ミキサーから送出される際のエラストマーは、充填剤負荷量（ゴム百分率、又はphr）少なくとも1phr、少なくとも10phr、少なくとも15phr、少なくとも20phr、少なくとも30phr、少なくとも40phrを有し、並びに乾燥重量ベースで10%を超えない充填剤収量損失を有する。例えば、充填剤負荷量は、20phr~250phr、20phr~200phr、20phr~180phr、20phr~150phr、20phr~100phr、20phr~90phr、20phr~80phr、30phr~200phr、30phr~180phr、30phr~150phr、30phr~100phr、30phr~80phr、30phr~70phr、40phr~200phr、40phr~180phr、40phr~150phr、40phr~100phr、40phr~80phr、35phr~65phr、又は30phr~55phrの範囲であることができる。これらの負荷量により、充填剤は、乾燥重量ベースで10%を超えない充填剤収量損失である。選択肢として、他の充填剤負荷量及び充填剤収量損失の値が適用され、且つ本明細書に開示されている。充填剤は、カーボンブラック、シリカ、ケイ素-処理カーボンブラック、及び本明細書に開示された他の充填剤、並びにそれらの配合物を含む。

30

【0132】

特定の実施態様において、充填剤の少なくとも50%（例えば充填剤の少なくとも75%又は少なくとも90%）は、カーボンブラック、並びにそのコートされた及び処理された材料から選択される。特定の実施態様において、充填剤の少なくとも50%（例えば充填剤の少なくとも75%又は少なくとも90%）は、シリカである。特定の実施態様において、充填剤の少なくとも50%（例えば充填剤の少なくとも75%又は少なくとも90%）は、ケイ素-処理カーボンブラックである。

【0133】

例として、カーボンブラックは、エラストマー中に、30phr~200phr、30phr~70phr、又は40phr~65phr、又は40phr~60phrの範囲

50

の負荷量で分散され得る。より具体的例として、天然ゴム単独であるか又は1種以上の他のエラストマーと一緒にあるエラストマーと共に、及びカーボンブラック単独か又は1種以上の他の充填剤（例えばシリカ又はケイ素－処理カーボンブラック）と一緒にある充填剤と共に、カーボンブラックは、30 phr～70 phr、又は40 phr～65 phr、又は40 phr～60 phrの範囲の負荷量で、天然ゴム中に分散され得る。

【0134】

形成されたエラストマー複合材料中に存在するシリカの量は、20 phr～250 phr、20 phr～200 phr、20 phr～150 phr、20 phr～100 phr、30 phr～150 phr、30 phr～100 phr、25 phr～100 phr、25 phr～80 phr、35 phr～115 phr、35 phr～100 phr、40 phr～110 phr、40 phr～100 phr、40 phr～90 phr、40 phr～80 phrなどであることができる。シリカを含有する充填剤配合物は、10 wt %のカーボンブラック及び／又はケイ素－処理カーボンブラックを含むことができる。

10

【0135】

形成されたエラストマー複合材料中に存在するケイ素－処理カーボンブラックの量は、20 phr～250 phr、20 phr～200 phr、30 phr～150 phr、40 phr～100 phr、又は50 phr～65 phrであることができる。

【0136】

他の負荷量、充填剤型、及び配合物は、本明細書に開示されている。

【0137】

20

充填剤収量損失

充填剤収量損失は、エラストマー中の充填剤の理論的最大 phr（ミキサーに装填された全ての充填剤は、複合材料へ練込まれると仮定する）から、送出された複合材料中の充填剤の測定された phr を減算することを基に決定される。この測定された量は、熱重量分析（TGA）から得ることができる。従って充填剤収量損失（%）は、下記のように計算される：

$$\left[\left(\text{理論的充填剤 phr} \right) - \left(\text{測定された充填剤 phr} \right) \right] / \left(\text{理論的充填剤 phr} \right) \times 100$$

充填剤のエラストマーへの練込み不良のために複合材料の表面上に存在する喪失された充填剤は、この充填剤収量損失に含まれる。選択肢として、本明細書に開示された方法のいずれかのプロセスは、ミキサーへ当初装填されている充填剤の著しい喪失を生じない。本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、充填剤収量損失は、10 %を超えない、例えば9 %を超えない、又は8 %を超えない、又は7 %を超えない、又は6 %を超えない、又は5 %を超えない、又は4 %を超えない、又は3 %を超えない、又は2 %を超えない、又は1 %を超えないことができ、例として0.1 %～10 %、0.1 %～5 %、0.1 %～2 %、0.5 %～10 %、0.5 %～5 %、0.5 %～2 %、1 %～10 %、1 %～5 %、又は1 %～2 %の範囲の充填剤収量損失であることができる。

30

【0138】

充填率

乾燥充填剤を固体エラストマーと混合する場合、これは、生成される複合材料の量を最大化するために、充填率を最大化するように、典型的には実施される。充填率（%）＝（ミキサーに装填された材料の容積）／（ミキサーチャンバー実容積）。ミキサーチャンバー実容積は、ミキサーのデザイン、例えばローターの容積を考慮することを含む。充填率は、ラムが、混合の最後まで収容され続けること、及び典型的充填率の値が、ドライミックスについて約72 %であることを確実にするように選択されることが多い。

40

【0139】

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の装填は、ミキサーの混合チャンバーが、容積容量の約25 %～約90 %（乾燥重量ベース）の充填率を有するようなものであることができる。本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の装填は、ミキサーの

50

混合チャンバーが、容積容量の約50%～約80%の充填率、例えば容積容量の約50%～約72%、約50%～約70%、約50%～約68%、約60%～約75%、約60%～約72%、約60%～約70%、又は約60%～約68%の充填率を有するようなものであることができる。

【0140】

本明細書に開示された方法のいずれかの選択肢として、本方法は、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤のミキサー（例えばバッチミキサーなどの内部ミキサー又は他のミキサー）への装填が、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率が72%を超えない、70%を超えない、又は68%を超えない、又は66%を超えない、例えば約30%～72%、40%～70%、45%～70%、30%～60%、50%～72%、50%～70%、50%～68%、60%～72%、60%～70%、60%～68%、65%～72%、65%～70%、65%～68%、又は40%～60%、又は50%～60%などであるようなものである。より具体的な例は、充填率が、68%を超えず、及び固体エラストマーは、少なくとも50wt%の天然ゴムを含むような、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤のミキサーへの装填である。

【0141】

湿潤充填剤との混合時に、例えば天然ゴムなど、特定のエラストマーは膨潤することが観察された。混合が進行するにつれ、混合物の温度は上昇し、混合物中に練込まれる水分が過熱する。これは、混合物の膨潤を生じ、これにより混合物の全体の容積が増大する。最初の充填率が非常に高いならば、膨潤は、ラム（浮動重りとしても公知）に過度の力を与えるのに十分であり、ラムはその完全に収容された位置から持ち上げられることを引き起こし得る。この状況において、ラムのすぐ下側の混合物の一部は、混合物のバルクから一時的に単離され始め、その混合の有効性を低下する。加えて、この単離された混合物は、撈んだラムの下側に「栓」を形成し得、ミキサーからのスチーム放出を阻害する。結果的に、そのようなラム撈みは、バッチサイクル時間を延長し、且つ充填剤分散を損ねる。栓が生じた場合に（例えば6PPD追加）、ラムがバッチ配列により上昇するならば、過剰量のスチームが突然放出され、安全性の問題も懸念されることがある。

【0142】

従って天然ゴムなど、エラストマーが、蒸発可能な液体の存在下で膨潤可能な場合、湿潤充填剤及び天然ゴムを含有する固体エラストマーの（乾燥重量ベースの）充填率は、70%を超えない又は68%を超えない、66%を超えない、例えば60%～70%、60%～68%、60%～66%、又は65%～68%の範囲であることができる。固体エラストマーは、天然ゴムを少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも90%、又は少なくとも95%含有することができる。例えば、固体エラストマーは、天然ゴム、並びに少なくとも1種の追加のエラストマー、例えばポリブタジエン及び／又はスチレンブタジエンゴムなど、又は本明細書に開示された他のエラストマーの配合物であることができる。充填剤は、本明細書に開示された充填剤のいずれか、例えばカーボンブラック、ケイ素-処理カーボンブラック、及びシリカであることができる。

【0143】

選択肢として、72%以下の、又は70%以下の、又は68%以下の制御された充填率を伴うそのような方法、或いはバッチミキサー又は類似型のミキサーを利用する本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、ミキサーは、ラムがミキサー内の1個以上のローターに隣接して収容される最低位置まで、下方垂直移動が可能なラムを備えることができる。混合時に、ミキサーは、1個以上のローターの直径の30%を超えない距離だけ最低位置から最大ラム撈みで操作され得る。或いはこの距離は、1個以上のローターの直径の25%を超えない、又は20%を超えない、又は15%を超えない、又は10%を超えない、又は5%を超えないことができる。選択肢として、本明細書に開示された方法のいずれかに関して、混合工程時に、充填率は、ラム撈みを最小化するように最適化される。

【0144】

特定の実施態様において、充填率は、1以上の変数の関数であり得る。例えば、充填率

は、ローター型を基に決定され得る。例えばバッチミキサー（例えば接線式ミキサー）が使用される場合、二翼式ローターに関して、充填率は、72%以下であり得；二又は四翼式ローターに関して、充填率は、70%以下であり得；二、四、又は六翼式ローターに関して、充填率は、68%以下であり得る。他の実施態様において、例えば嚙合式ミキサーが使用される場合、充填率は、60%以下であり得る。

【0145】

特定の実施態様において、湿潤充填剤の使用は、典型的乾式混合プロセスと比べ、より高い先端速度の使用が可能になる。そのような高い先端速度は、ラムに加えられた平均圧を増加するので、これらはラムに過度に力を与える傾向を増大する。選択肢として、増大した先端速度と組合せて本明細書に開示されたより低い充填率は、商業的生産のために望ましいことができる。乾式混合に関する産業において典型的に使用される比較的高い充填率により、湿潤充填剤との混合に続いて起こる関連した問題点は、商業的生産を実行不可能なものとする。従って特定の実施態様において、本明細書に開示された充填率、例えば、70%以下の、68%以下の、もしくは66%以下の充填率は、より高い先端速度、例えば混合時間の少なくとも50%について0.6m/sの先端速度、及び本明細書に開示された他の先端速度と共に利用され得る。

【0146】

時間平均放出速度

本明細書において説明したように、本プロセスは、妥当な時間内での液体の蒸発又は除去と、（乾式混合プロセスに対し）より長い混合時間の釣り合いをとる操作条件を提供する。不十分な比出力の投入が存在する場合又は T_z が低すぎる場合、液体は、好ましいものよりも長く混合物中に留まり、これは非効率な混合を生じることがある。別の場合において、液体は、蒸発するか、又は非常に迅速に除去され、混合物をドライミックスに似たものとし、これにより長い有効混合時間及び十分なエネルギー投入に関連した恩恵を妨げる。本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、混合時の複合材料からの、必ずしも限定されないが液体の蒸発の速度を含む、液体放出の速度は、複合材料1kg当たりの液体の時間平均放出速度として測定することができ、且つこの速度は、0.01~0.14kg/(分・kg)又は0.01~0.07kg/(分・kg)又はこの範囲を下回るもしくは上回る他の速度である。この放出速度は、混合時の任意の手段による液体除去の全般的放出速度であることができるか、又は蒸発のみによる放出速度であることができる。水性液体の場合において、蒸発速度は、スチーム放出又はスチーム発生速度と考えることができる。

【0147】

選択肢として、時間平均放出速度(kg/kg・分)は、下記式から計算することができる：

時間平均放出速度 = 除去された総液体 / (放出時間 × 複合材料重量)

ここで：

複合材料重量は、乾燥重量ベースで決定され；

除去された総液体(kg) = 湿潤充填剤中の液体 - 送出された複合材料中の液体含量；

放出時間 = ラム停止時間(分) - ゴムのみの素練り時間(分)である。

【0148】

本明細書において考察したように、ラム停止時間は、ラムが最も低い位置に操作される時間(時間期間又は時間の量)である。

【0149】

液体の最適化された時間平均放出速度(例えば、蒸発した液体の時間平均放出速度)は、好適な混合時間と釣り合いのとれた、エラストマー中の充填剤の改善された分散を提供することができると考えられる。0.01kg/(分・kg)未満の放出速度は、一般に例えば T_z が65℃未満及び/又は比エネルギーレベル1,500kJ/kg未満、及び/又は先端速度0.5m/s未満もしくは0.6m/s未満で液体を除去するより長い時間期間を反映する。0.15kg/(分・kg)よりも大きい放出速度は、より短い混合

時間を反映することができる。最適化されない時間平均送出速度は、不良なゴム特性を生じるか、又はエラストマーを損なうことがあるドライミックスに類似した混合条件を生じる。

【0150】

エネルギー効率

少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の混合時に、混合（1以上の混合工程による）は、20%～80%の範囲のエネルギー効率で、エネルギー（ E_R ）を、ミキサーの少なくとも1個のローターに、又は1個以上のローター（例えば、少なくとも2個のローター、4個のローターなど）に加えることを含み、ここでエネルギー効率は、下記式を基にしている：

$$\text{エネルギー効率} = \text{所要熱量} / E_R \times 100\%$$

ここで：

－所要熱量（ kJ / kg ）は、100%の効率で複合材料1kgから液体を除去するために必要とされるエネルギー（ kJ ）であり、

－所要熱量は、（蒸発熱）＋（顕熱）であり、

－蒸発熱＝除去された液体（ kg ）＊液体の蒸発の潜熱（水について $2260 \text{ kJ} / \text{kg}$ ）、

－顕熱＝除去された液体（ kg ）＊液体の比熱容積（水について $4.1855 \text{ kJ} / \text{kg} / \text{K}$ ）＊（ $100 - \text{外界温度}^\circ\text{C}$ ）、

－除去される液体の量（ kg ）＝ミキサーに加えられた総液体（ kg ）－送出された複合材料の液体含量（ kg ）。

典型的には、装填時点での液体含量の量は、湿潤充填剤中の液体の量から決定することができる。

【0151】

20%～80%の範囲のエネルギー効率は、定義により、乾式混合プロセスについてのエネルギー効率（例えば<5%）よりも大きいであろう。特定の実施態様において、エネルギー効率は、30%～80%、40%～80%、50%～80%、30%～70%、40%～70%、50%～70%、30%～60%、40%～60%、50%～60%、又は40%～55%の範囲であることができる。80%よりも大きいエネルギー効率は、不十分な混合に関連していると考えられる。

【0152】

考慮されるべき他の操作パラメータは、使用することができる最大圧を含む。圧力は、充填剤及びゴムの混合物の温度に影響を及ぼす。ミキサーがラムを備えるバッチミキサーである場合、ミキサーチャンバーの内側の圧力は、ラムシリンダーに適用される圧力を制御することにより、影響を受け得る。

【0153】

多段階又は多工程混合

本明細書に開示された任意の方法は、一部、少なくとも2つの混合工程又はステージが関与する複合材料を調製する方法に関する。これら2（又はそれよりも多い）混合工程は、第一の混合工程又は段階及び少なくとも第二の混合工程又は段階を伴う、多工程又は多段階混合と考えることができる。1以上の多段階混合プロセスは、バッチ、連続、半連続、及びそれらの組合せであることができる。

【0154】

多段階プロセスに関して、複合材料を調製する方法は、第一のミキサーへ、少なくともa) 1種以上の固体エラストマー、及びb) 1種以上の充填剤を装填又は導入する工程を含み、ここで少なくとも1種の充填剤又は少なくとも1種の充填剤の一部は、本明細書記載の湿潤充填剤（例えば、充填剤、及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤）である。固体エラストマーの湿潤充填剤との組合せは、この混合工程（複数可）時に、混合物又は複合材料を形成し、これは、第一の混合工程又は段階と考えられ得る。この方法は更に、この第一の混合工程において、液体

10

20

30

40

50

の少なくとも一部が混合時に起こる蒸発又は蒸発プロセスにより除去される程度にまで、混合物を混合することを含む。第一の混合の完了後に、第一の混合工程後にミキサーから送出された混合物（例えば、送出された混合物）について、 $10\text{ wt}\%$ を超えない液体含量を有することは必要ではないことを理解しつつ、この第一の混合工程（1以上の混合工程における）又は段階は、複合材料を形成するより先に説明されたプロセスの1以上を使用し実施される。別の言い方をすると、多段階プロセス（複数可）により、第一のミキサーからの第一の混合（又は第一の混合工程）の完了後に生じる混合物は、 $10\text{ wt}\%$ を上回る液体含量を有することができるが、第一の混合工程の出発時の組合せられた固体エラストマー及び湿潤充填剤の液体含量と比べ、減少された液体含量（ $\text{wt}\%$ ）を有する。

【0155】

本方法はその後、同じミキサー（すなわち第一のミキサー）を利用し、及び／又は第一のミキサーとは異なる第二のミキサー（複数可）を利用し、少なくとも第二の混合工程又は段階において混合物を混合又は更に混合することを含む。第二のミキサーによる混合は、第二のミキサー又は第二の混合は、 5 psi 以下のラム圧、及び／又はラムの最高レベルの少なくとも 75% （例えばラムの最高レベルの少なくとも 85% 、少なくとも 90% 、少なくとも 95% 、又は少なくとも 99% もしくは 100% ）に上昇されたラム、及び／又は浮動モードで操作されたラム、及び／又は混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；及び／又はラムレスミキサー；及び／又は、 $25\%\sim 70\%$ の範囲の混合物の充填率で操作されるようなものであることができる。本方法は、その後複合材料が複合材料の総重量を基に $10\text{ 重量}\%$ を超えない液体含量を有するように、最後に使用されたミキサーから、形成された複合材料を送出することを含む。

【0156】

第一の混合後、多段階混合のために実施される更なる混合工程（複数可）は、本明細書記載の第一の混合工程において利用される混合の手順又はパラメータ又は工程の1以上のいずれかを利用することができる。従って更なる混合工程又は段階の実施において、第一のミキサーと同じもしくは異なるミキサーデザイン及び／又は同じもしくは異なる操作パラメータを、更なる混合段階において使用することができる。第一の混合工程に関して先に記載されたミキサーおよびそれらの選択肢並びに／又は混合工程に関して先に記載された操作パラメータは、更なる又は第二の混合工程において任意に使用することができる（例えば、本明細書記載のように、時間の少なくとも 50% について少なくとも 0.5 m/s 、又は時間の少なくとも 50% について少なくとも 0.6 m/s の先端速度、及び／又は少なくとも 1100 、少なくとも 1400 、少なくとも 1500 kJ/kg 複合材料の得られる比エネルギー、及び／又は少なくとも 120°C の指定された温度への混合、及び／又は 7% を超えない充填率、及び／又は 40°C 以上、 50°C 以上、 60°C 以上、もしくは 65°C 以上 T_z 、及び／又は蒸発速度及び／又はローター数、及び／又はローターの型、及び／又は温度制御手段、及び／又は少なくとも 2.5 kW/kg の平均比出力を含む混合工程が、混合時間にわたり、及び／又は連続混合にわたってなどで適用される）。これらの選択肢の1以上のいずれか又は全ては、先に記載された更なる混合工程（複数可）に関して利用することができる。第二又はそれ以降の混合工程は、第一の混合工程において使用されるものとは異なるプロセスパラメータを利用することができる。これらの混合パラメータの任意の組合せは、多段階混合において使用することができる。従って、本明細書に開示された方法のいずれかは、多段階混合において複合材料を調製する方法を更に含み、ここで以下のパラメータの1以上は、少なくとも1つの混合工程、少なくとも2つの混合工程、又は全ての混合工程において利用することができる：

i. 少なくとも1つの温度制御手段が、該混合時に 65°C 以上の温度 T_z に設定されること；及び／又は

ii. 該混合時に、1個以上のローターは、混合時間の少なくとも 50% について、少なくとも 0.6 m/s の先端速度で作動すること；及び／又は

iii. 混合時間にわたり少なくとも 2.5 kW/kg の平均比出力を適用すること；及び／又は

10

20

30

40

50

i v . 装填 (a) は、ミキサーに、少なくとも、少なくとも 5 0 w t % 天然ゴムを含有する固体エラストマー及び湿潤充填剤を装填することを含み、ここで少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率は、68%を超えないこと；及び／又は

v . 混合は連続であること；及び／又は

v i . 該装填時 (a) 又は該混合時 (b) に、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を任意に添加すること、並びにミキサーが、120℃以上の温度に達した後、1種以上のゴム薬品を任意に添加すること；及び／又は

v i i . ミキサーが指定された温度に達する前の該装填 (a) 及び該混合 (b) は、1種以上のゴム薬品の実質的非存在下で実行されること；及び／又は

v i i i . ミキサーは、充填率を有し、並びに少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率は、72%を超えない、70%を超えない、又は68%を超えないこと。

【0157】

そのような多段階混合プロセスにおいて、前述のパラメータの少なくとも1つは、第一の混合工程において利用され得るか、前述のパラメータの少なくとも2つは、第一の混合工程において利用され得るか、又は該前述のパラメータの少なくとも3つは、第一の混合工程において利用され得るか、又は前述のパラメータの少なくとも4つは、第一の混合工程において利用され得るか、又は前述のパラメータの全ては、第一の混合工程において利用され得る。並びに、そのような多段階混合プロセスにおいて、前述のパラメータの少なくとも1つは、第二の又は更なる混合工程（複数可）において利用され得るか、前述のパラメータの少なくとも2つは、第二の又は更なる混合工程（複数可）において利用され得るか、又は該前述のパラメータの少なくとも3つは、第二の又は更なる混合工程（複数可）において利用され得るか、又は前述のパラメータの少なくとも4つは、第二の又は更なる混合工程（複数可）において利用され得るか、又は前述のパラメータの全ては、第二の又は更なる混合工程（複数可）において利用され得る。第一の混合工程又は段階において使用されるパラメータは、第二の又は更なる混合工程（複数可）において使用されるパラメータと同じ又は異なることができる。第一の混合工程において使用されるミキサーは、第二の又は更なる混合工程（複数可）と同じ又は異なることができる。

【0158】

従って多段階混合プロセス（複数）について、少なくとも1つの選択肢において、第一の混合工程において使用される第一のミキサーは、更なる又は第二の混合工程において利用される。第一のミキサー又は他のミキサーが第二の混合工程において使用される前に、更なる選択肢として、第一の混合から形成された複合材料が、第一のミキサー又は別の容器又は位置において静止又は冷却又はその両方である、放置時間が存在し得る（例えば、混合、停止、その後更なる混合）。例えばこの放置時間は、混合物が、更なる混合工程を開始する前に、180℃未満の材料温度を得るためであることができる（例えば、送出された混合物は、約100℃～約180℃、約70℃～179℃、又は約100℃～約170℃、又は約120℃～約160℃の範囲の材料温度を有することができる）。或いは、更なる混合工程が開始する前の放置時間は、約1分間～60分間、又はそれよりも長くであることができる。材料温度は、当該技術分野において公知の数多くの方法、例えば熱電対、又は他の温度測定デバイスの、混合物又は複合材料への挿入により、得ることができる。

【0159】

多段階プロセスにおいて、第二の混合工程（第二の混合段階）は、ミキサーに、第一の混合工程から送出された混合物に加え他の成分を装填することを含むことができる。例えば、この方法は、第二の混合工程の前又はその間に、追加の充填剤、例えば乾燥充填剤、湿潤充填剤（例えば、少なくとも15重量%の量で存在する液体を有する）など、又はそれらの配合物を装填することを含むことができる。追加の充填剤は、混合物中に既に存在する充填剤と同じ又は異なることができる。例えば、第一のミキサーから送出された混合

10

20

30

40

50

物は、全て又は一部のいずれかが追加の充填剤と組合せられているマスターバッチと考えることができる。

【0160】

多段階混合プロセス（複数）に関して、少なくとも1つの選択肢において、少なくとも第二のミキサーは、更なる混合工程（複数可）において使用される。この選択肢が使用される場合、第二のミキサーは、第一のミキサーと同じもしくは異なるデザインを有することができる、及び／又は第一のミキサーと同じもしくは1以上の異なる操作パラメータを有することができる。具体例は、第一のミキサー及び第二のミキサーの選択肢に関してを超えないに提供されるが、これらに限定されることを意味しない。

【0161】

例えば第一のミキサーは、接線式ミキサー又は噛合式ミキサーであることができ、並びに第二のミキサーは、接線式ミキサー、噛合式ミキサー、押出機、混練機、又はロールミルであることができる。

【0162】

例えば、第一のミキサーは、内部ミキサーであることができ、並びに第二のミキサーは、混練機、一軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、連続コンパウンダー、又はロールミルであることができる。

【0163】

例えば、第一のミキサーは、第一の接線式ミキサーであることができ、並びに第二のミキサーは、第二の（異なる）接線式ミキサーであることができる。

【0164】

例えば、第一のミキサーは、0 p s iを上回るラム圧で操作されることができ、並びに第二のミキサーは、5 p s i以下の、例えば3 p s i以下の、又は0 p s iでさえあるラム圧で操作される。この選択肢はまた、第二の混合工程が、第一の混合工程と同じミキサーを利用する場合にも、利用することができる。例えば、第一のミキサーは、ラムを伴い操作され、並びに第二のミキサーは、ラムを伴わずに操作される。

【0165】

例えば、第二のミキサーは、25%～70%、25%～60%、25%～50%、30%～50%の範囲の、又は本明細書記載の他の充填率の量の、乾燥重量ベースの混合物の充填率で、利用及び操作される。

【0166】

第二のミキサーが利用される場合、本明細書に開示された任意の方法は、混合物を第一のミキサーから第二のミキサーへ送出し、第二の混合工程を実行する追加工程を含むことができる。選択肢として、送出は、第二のミキサーへ直接起こりうるか、又は送出は、混合物が保持容器（例えば、ビン、テーブル）へ送出され、次に第二のミキサーへ移されるか又は運搬される（例えば運搬ベルト又は他の供給デバイスを使用し）ように起こり得る。

【0167】

更なる選択肢として、第三の又はそれ以降のミキサーが、本明細書に開示された任意の方法において利用され得る。この選択肢が使用される場合、第三又はそれ以降のミキサーは、第一のミキサー及び／もしくは第二のミキサーと同じもしくは異なるデザインを有することができる、並びに／又は第一のミキサー及び／もしくは第二のミキサーと同じであるかもしくは1以上の異なる操作パラメータを有することができる。

【0168】

本明細書に開示された多段階プロセスのいずれかにおいて、最終の送出された複合材料（例えば第二又は第三、又はそれ以降の混合工程の後に送出された複合材料）は、複合材料の総重量を基に、5%を超えない、4%を超えない(more than)、3%を超えない、2%を超えない、又は1重量%を超えない液体含量を有することができる。この量は、プロセスの終了時にミキサーから送出された複合材料の総重量を基に、0.1%～5%、0.1%～4%、0.1%～3%、0.1%～2%、0.1%～1%、0.5%～5%、0.5%～4%、0.5%～3%、0.5%～2%、又は0.5%～1重量%の範囲であるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0169】

本明細書に開示された多段階プロセスのいずれかにおいて、プロセスの開始時にミキサーへ装填された材料の総液体含量（又は総含水量又は総水分率）は、第一の混合工程が停止された時の複合材料の液体含量よりも高い。例えば、第一の混合工程が停止された時の混合物の液体含量は、第一の混合工程の開始時よりも10%～50%より低い（wt%対wt%）か、又は25%以上低い、又は10%以上低いことができる。

【0170】

更に本明細書に開示された多段階プロセスのいずれかにおいて、第一の混合工程の終了時の混合物の総液体含量（又は総含水量又は総水分率）は、プロセスの終了時（最終混合工程後）に送出された最終複合材料の液体含量よりも高い。例えば、送出された複合材料の液体含量は、第一の混合工程の完了後よりも10%～50%より低い（wt%対wt%）か、又は25%以上低い、又は10%以上低いことができる。

【0171】

本明細書に開示された多段階プロセスのいずれかにおいて、最後のミキサーから送出される際に、複合材料の温度（例えば排出温度）は、130℃～180℃、例えば140℃～170℃の範囲であることができる。或いは、多段階プロセスは、材料温度、又は送出後直ちに（5分以内、3分以内、又は60秒以内）に得られた又は測定された混合物もしくは複合材料の温度であるプローブ温度によりモニタリングされることができ、並びに複合材料の平均温度が考慮され得る。

【0172】

多段階プロセスにおいて、好ましい成分又はパラメータの例は、充填剤がカーボンブラックを含有し、及びエラストマーが天然ゴムを含有すること、並びに／又は充填剤がシリカを含有し、及びエラストマーが天然ゴムを含有すること、並びに／又は送出される第一の混合からの混合物が、100℃～140℃、110℃～140℃、130℃～150℃、120℃～150℃、もしくは130℃～140℃の材料温度を有すること、並びに／又は第一のミキサーからの混合（第一の混合）の得られる全比エネルギーが、1,000 kJ/kg～2,500 kJ/kgの範囲であることを含むが、これらに限定されるものではない。これらの好ましい成分又はパラメータの1以上のいずれかは、本明細書に開示された多段階プロセスのいずれかについて組合せて使用され得る。

【0173】

他の多段階プロセスは：

（a）少なくとも固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15%重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有する第一のミキサーに装填すること；並びに

（b）1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、及び該混合工程の少なくとも1つが、混合時間の少なくとも50%について少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する1個以上のローターにより、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で、該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；を含む、複合材料を調製する方法を含む。

【0174】

この先端速度は、本明細書に開示されたように他の値を有することができる。

【0175】

選択肢として、先端速度を制御する代わりに、このプロセスは、第一のミキサーの混合のために妥当なラム停止時間を可能にする好適な平均比出力を適用するという利点があり得る。従って、この方法は：

（a）少なくとも固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15%重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有する第一のミキサーに装填すること；並びに

(b) 1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、及び該混合工程の少なくとも1つが、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で、及びラム停止時間にわたって少なくとも2.5 kW/kgの平均比出力を適用し、該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること：を含む。

【0176】

例えば本方法は、ラム停止時間にわたって少なくとも3 kW/kg、ラム停止時間にわたって少なくとも3.5 kW/kg、ラム停止時間にわたって少なくとも4 kW/kg、ラム停止時間にわたって少なくとも4.5 kW/kg、又はラム停止時間にわたって少なくとも5 kW/kgの平均比出力を適用することを含むことができ、例えばラム停止時間にわたって、2.5~10 kW/kg、3~10 kW/kg、3.5~10 kW/kg、3~10 kW/kg、4.5~10 kW/kg、5~10 kW/kg、2.5~8 kW/kg、3~8 kW/kg、3.5~8 kW/kg、3~8 kW/kg、4.5~8 kW/kg、又は5~8 kW/kgの範囲である。ラム停止時間は、15分以下、12分以下、10分以下、8分以下、又は6分以下であることができる。

【0177】

いずれかの選択肢、すなわち先端速度又は比出力により、本方法は：

(c) 第一のミキサーから、少なくとも20 phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する混合物を送出し、ここで混合物は、工程(b)の開始時の液体含量未満の量まで減少された液体含量を有し、並びにここで、混合物は、100℃~180℃の範囲の材料温度を有すること；

(d) 第二のミキサーにおいて、(c)由来の混合物を混合し、複合材料を得、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作されること：

(i) 5 psi以下のラム圧；

(ii) その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；

(iii) 浮動モードで操作されたラム；

(iv) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；

(v) ミキサーは、ラムレスであること；及び、

(vi) 混合物の充填率が、25%~70%である；並びに、

(e) 第二のミキサーから、該複合材料の総重量を基に3重量%未満の液体含量を有する複合材料を送出すること：を含むことができる。

【0178】

この多段階方法は、充填剤をエラストマーへ分散することに関する追加のパラメータを提供する。第一のミキサーにおけるラム停止時間として表されるバッチ混合時間の制御は、特定の程度までのエラストマーへの充填剤の分散を可能にし、引き続き天然ゴムなどの固体エラストマーの実質的又は任意の分解を最小化する条件下で、第二のミキサー中で混合することができる。従って第一のミキサーにおける混合の1以上の工程は、液体の少なくとも一部の蒸発を付随し、その結果第一のミキサーから送出される混合物は、例えば湿潤充填剤中に存在する液体など、工程(b)の開始時の液体含量未満の量に減少された液体含量を有する。この液体含量は、50wt%、60wt%、70wt%又はそれよりも多く減少され得る。送出されたミキサー内に残存する液体含量の量は、充填剤型、エラストマー型、充填剤負荷量などによって左右され得る。特定の実施態様において、第二のミキサー内で起こる混合における湿式混合プロセス、及びその恩恵を利用するために、混合物中に残存する特定量の水分を有することは望ましい。或いは、他の充填剤及び／又はエラストマーの型により、第一のミキサー内の1以上の混合工程の間に液体の大半を除去することは望ましい。従って、送出された混合物は、混合物の重量に対し0.5%~20重量%、例えば、0.5%~17%、0.5%~15%、0.5%~12%、0.5%~10%、0.5%~7%、0.5%~5%、0.5%~3%、0.5%~2%、1%~20%、1%~17%、1%~15%、1%~12%、1%~10%、1%~7%、1%~5%、1%~3%、1%~2%、2%~20%、2%~17%、2%~15%、2%~12%

%、2%～10%、2%～7%、2%～5%、2%～3%、3%～20%、3%～17%、3%～15%、3%～12%、3%～10%、3%～7%、3%～5%、5%～20%、5%～17%、5%～15%、5%～12%、5%～10%、又は5%～7%の範囲である液体含量（一部湿潤充填剤の液体含量に左右される）を有することができる。

【0179】

(c)における送出時の混合物の材料温度（akaプローブ温度）は、例えば、熱電対又は他の温度測定デバイスを混合物又は複合材料へ挿入することにより測定することができる。一般に第一のミキサーから送出されたより乾燥した混合物は、より高い材料温度を有するので、この材料温度は、水分率に関するゲージであることができる。材料温度が特定の範囲内である、例えば100℃～180℃の範囲である場合の混合物の送出は、特定量の水分が混合物中に残存することを確実にするであろう。混合プロセス時に混合物の材料温度を得ることは常に可能ではないので、ミキサーの温度がモニタリングされ得る。例えば熱電対をチャンバーに挿入することにより、関連のあるミキサー温度を、得ることができる。そのようなミキサー温度は、材料温度と妥当に近似又は相関するように、較正され得る。例えばミキサー温度は、40℃以下、30℃以下、20℃以下、10℃以下、又は5℃以下と同じ程度だけ、材料温度と異なることができる。ミキサー温度と材料温度の間の差異は、この差異が各混合に適度に矛盾しない限りは、必須ではない。

【0180】

例えば、混合物の材料温度は、100℃～150℃、例えば、100℃～145℃、100℃～140℃、110℃～150℃、110℃～145℃、110℃～140℃、120℃～150℃、120℃～145℃、120℃～120℃、125℃～150℃、125℃～145℃、125℃～140℃、130℃～150℃、130℃～145℃、130℃～140℃、135℃～150℃、135℃～145℃、又は135℃～140℃の範囲であることができる。特定の実施態様において、言及された材料温度は、エラストマーが天然ゴムである場合に適し得る。

【0181】

ブタジエンゴム又はスチレン-ブタジエンゴムなどの合成エラストマーに関して、そのような合成エラストマーを含有する固体エラストマーの材料温度は、100℃～170℃、110℃～170℃、120℃～170℃、130℃～170℃、140℃～170℃、又は150℃～170℃の範囲であることができる。

【0182】

選択肢として、この充填剤は、カーボンブラック、並びにコートされた及び処理されたそれらの材料から選択された少なくとも1種の材料を含む（例えば、充填剤の少なくとも50wt%、少なくとも75wt%、又は少なくとも90wt%は、カーボンブラック及びケイ素-処理カーボンブラックから選択される）。湿潤充填剤は、少なくとも20重量%、少なくとも30重量%の量で、40%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有することができる。工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1つの温度制御手段は、60℃～110℃の範囲、例えば65℃又はそれよりも高く、65℃～100℃の範囲、75℃～90℃の範囲の温度T_zに設定される。

【0183】

選択肢として、充填剤の少なくとも50%（少なくとも75%又は少なくとも90%）は、シリカである。この装填は更に、ミキサーに、カップリング剤を、例えば湿潤充填剤の少なくとも一部（又は第一の部分）と共に装填することを含むことができる。工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1つの温度制御手段は、40℃～100℃の範囲、又は40℃～75℃の範囲、又は50℃～90℃の範囲、又は50℃～75℃の範囲の温度T_zに設定される。湿潤充填剤は、少なくとも20重量%の量又は20%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有することができる。

【0184】

第一のミキサーに関する選択肢として、混合時間は、ラム停止時間、例えば15分を超えない、10分を超えない、8分を超えない、例えば3分～15分、又は3分～10分、

又は5分～10分の範囲のラム停止時間である。他の範囲は、本明細書に開示されている。第二のミキサーに関する別の選択肢として、混合時間は、混合の開始と送出手間の時間期間である。

【0185】

第一のミキサーにおける混合プロセスの全比エネルギーは、本明細書において先に説明されたものに類似しているか、又は例えばより短いバッチ時間を確実にするために、異なることができる。加えて、充填剤型は、全比エネルギーに影響を及ぼし得る。選択肢として、第一のミキサー内の混合、すなわち(b)における混合の得られる全比エネルギーは、 $1000\text{ kJ/kg} \sim 2500\text{ kJ/kg}$ の範囲である。

【0186】

第二のミキサー内の混合に関して、この混合をエラストマーを分解しない条件下で操作することが望ましい。典型的混合条件下で、材料がミキサーチャンバーへ装填された後、ラムは、その完全に収容された位置に押し下げられ、これにより混合プロセスの間に圧力が材料に加えられる。第二のミキサーにおける混合の間に、この圧力は軽減され、これは1以上の下記の条件下で起こり得ることが望ましい。(i)例えば、ラムは、収容されることができ、本質的に圧力はラムに加えられず、例えば5 psi以下の圧力である。

(ii)ラムは、その最高レベルの少なくとも75%まで上昇される。一部のミキサーは、ラムが、特定の高さに位置することを可能にする。その最高レベルまで上昇されたか、又は材料がミキサーに装填された際の典型的ラムの位置である完全にオープン位置にあるラムとは対照的に、完全に収容された位置のラムは、その最高レベルの0%にある。その最高レベルの少なくとも75%、例えば少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%、少なくとも95%の高さに配置されたか、又はその最高レベル(100%)まで完全に上昇されたラムは、ラムとミキサーに装填されたエラストマーの間の最小の接触を確実にする。(iii)圧力が混合チャンバーに加えられない場合、特定のラムは、浮動重量、例えば浮動モードとして作動することができる。ラムはエラストマーと接触する一方で、加えられた圧力は、最小である。(iv)ラムは、混合物と実質的に接触しないように配置される。その内容物が低い充填率、例えば25%程と低い充填率を有する場合、その最高レベルの少なくとも75%にラムの高さを配置することは、必要ではないであろう。ラムは、混合物と実質的に接触しない高さに配置され得、例えばラムの表面の10%を超えない(面積により)、例えばラムの表面の5%を超えないものが混合物と接触するか、又はラムの表面の0%は、混合物と接触しない。(v)特定のミキサーは、ラムレスであり、すなわちラムを含まない。ラムレスミキサーの例は、Harburg Freudenberg Maschinenbau社(HF)からのモデル番号IM550ET, IM1000ETである。(vi)乾燥重量ベースの混合物の充填率は、25%～70%、例えば、25%～60%、25%～55%、25%～50%、25%～45%、25%～40%、30%～70%、30%～60%、30%～55%、30%～50%、30%～45%、30%～40%、35%～70%、35%～60%、35%～55%、35%～50%、35%～45%、又は35%～40%の範囲である。充填率を制御することにより、ラムの操作又は位置を操る必要はないであろう。

【0187】

第二のミキサーから送出された最終の複合材料(例えば工程(e)から送出された複合材料)の材料温度もまた、再度エラストマーの分解を最小化するために、モニタリングすることができる。そのような材料温度は、第一のミキサーから送出された混合物に関して先に説明されたものに類似し得る。

【0188】

(c)から送出された混合物は、多段階又は多工程プロセスにおける中間体であるが、これらは複合材料と考えることもできる。特定の場合において、工程(c)の混合物から形成された加硫ゴムは、所定の組成物(例えばエラストマー型、充填剤型、充填剤負荷量、並びに任意に、配合剤及び硬化剤)に関して、乾式混合プロセスから生じた複合材料から調製された加硫ゴムに勝るように改善されている特定のゴム特性を有することができる

。そのような加硫ゴムは、以下により詳細に考察される。

【0189】

本明細書において考察したように、追加のミキサー又は混合工程を使用することができることが理解される。例えば、複合材料が第二のミキサーから送出された後、この複合材料は、例えば第一又は第二のいずれかのミキサー、又は第三のミキサーにおいて混合することにより、追加の素練りに供され得る。

【0190】

連続混合

選択肢として、本プロセスは、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤（例えば湿潤カーボンブラックペレット）が、連続ミキサーにおいて混合される、連続混合プロセスである。連続ミキサーは、固体エラストマー、湿潤充填剤、及び他の成分の供給速度の制御、並びに／又は水の蒸発の制御を可能にする。そのような制御は次に、自動化を行いやすいプロセスに繋がり得る。

【0191】

例えば、複合材料を調製する方法は：

（a）少なくとも固体エラストマー及びペレット化された湿潤充填剤の連続フローを、連続ミキサーの投入端へ装填し、ここで湿潤充填剤は、充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有すること；

（b）固体エラストマー及び湿潤充填剤を、連続ミキサーの長さ方向に沿って運搬し、ここで運搬時に、混合が、蒸発による液体の少なくとも一部の除去を伴い起こること；並びに、

（c）連続ミキサーの送出端から、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有することを含む。

【0192】

少なくとも1種の固体エラストマー及び湿潤充填剤は、当該技術分野において周知の機序、例えばコンベヤ、ホッパー、スクリューフイーダー、及びそれらの組合せにより、連続ミキサーへ供給され得る。例えば充填剤は、ホッパーへ供給され、これは引き続きスクリューフイーダーへ、最終的にはミキサーの細長いチャンバーの一方の端の吸入ポートへ供給され得る。固体エラストマーは、塊、ストリップ、ペレット又は他の固体形状として提供され、且つコンベヤによりミキサーへ供給され得る。従ってエラストマーの「連続フロー」の装填は、装填が、単位時間当たりのエラストマー又は充填剤の速度として測定され得る限りは、重合体の単独の連続長(single continuous length)を必ずしも必要としない。

【0193】

連続ミキサーは、例えば細長いチャンバーを有することができる。選択肢として、固体エラストマー、湿潤充填剤、並びに／又は固体エラストマー及び湿潤充填剤を含有する混合物は、連続ミキサーの長さ方向に沿って連続して輸送又は連続して運搬される。例えば、材料は、細長いチャンバーの投入端から、チャンバーの長さ方向に沿って、材料が細長いチャンバー内の軸方向に配向された1個以上のローターと接触するまで、連続して運搬される。この混合物は、ミキサーの長さに沿った経路から分岐されてよいが、しかし混合物の正味の経路は、ミキサーの長さに沿ってである。この材料は、1個以上のローターを通過して運搬され得、これにより混合が起こり、且つ引き続き送出端から送出される。そのようなミキサーの例は、連続コンパウンダー、例えば、Farrel-Pominiにより製造された、FCM(商標)Farrel連続ミキサーである。他の連続ミキサーは、Farrel Pomini社(アンソニア, CT, USA)からのUnimix連続ミキサー及びMVX(Mixing, Venting, eXtruding)機器、Pomini社からのロング連続ミキサー、Pomini連続ミキサー、双ローター同回転噛合式押出機、双ローター逆回転非噛合式押出機、連続配合する押出機、Kobe Steel社により製造された二軸練磨押出機、及びKobe連続ミキサーを含む。

【0194】

連続ミキサーは、例えば、回転可能なスクリューを備える押出機、例えば二軸スクリュー押出機であることができる。回転可能なスクリューは、固体エラストマー、湿潤充填剤、並びに／又は固体エラストマー及び湿潤充填剤を含有する混合物を、送出端へチャンバーに沿って、同時に輸送し及び混合することができる。

【0195】

追加の選択肢として、連続ミキサー、例えば二軸スクリュー押出機又は他のミキサーは、複数のゾーンを有することができる。これらのゾーンは、温度を基に規定されることができる。例えば連続ミキサーへ最初に侵入する際、少なくとも固体エラストマー及び充填剤は、第一のゾーンにおいて、ほとんど又は全く蒸発が起こらない温度で混合され得る。選択肢として、この第一のゾーンは、100℃～140℃の範囲の温度で操作され得る。第一のゾーンは、第一のゾーンを通じて一定の温度範囲を有するか、又はエラストマー及び充填剤の混合物がゾーンを通過するにつれて、温度は上昇することができる。第一のゾーンの下流の第二のゾーンは、水蒸発ゾーンであり、ここで混合物は、より高い温度及び／又は低下した圧力に供され、含水量を減少し得る。そのような液体（例えば水）の蒸発ゾーン（複数可）は、スチームストリッピングゾーン（複数可）としても公知であり、これは二軸スクリュー押出機について商業的に利用可能であり、且つ1以上のポンピングシステム及び／又は1以上の加熱システムを備えることができ、そのいずれか又は両方は、液体の蒸発を促進することができる。スチームストリッピングゾーンは、液体蒸気の除去を促進するための、1以上のベントを備えることができる。回転可能なスクリューは、各ゾーンを通して混合物を輸送するために、連続ミキサー内に存在し得る。

【0196】

様々なゾーンの温度は、本明細書記載のように、例えばT_zについて説明されるように、制御され得る。

【0197】

所望の量の抗酸化剤、ゴム薬品、及び／もしくは硬化剤の添加（例えば添加ゾーン）並び／又は冷却（例えば1以上の冷却ゾーン）を可能にするために、1以上のゾーンが水蒸発ゾーンの下流に提供され得る。

【0198】

好適な二軸スクリュー押出機の例は、特許公報番号WO2018/219630、WO2018/219631、及びWO2020/001823に説明されており、それらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。例えば、WO2018/219630は、連続ミキサーとして採用され得る凝集された湿潤マスターバッチを乾燥するための連続プロセスの一部としての押出機を説明している。この押出機は、11のゾーンを備え、その最初の5つは、混合ゾーンであり、6番目は、水蒸発（水ストリッピング）ゾーンであり、これは混合物から含水量の本質的に全てを除去することが可能である。

【0199】

連続混合プロセスは、乾燥された複合材料を受け取り、且つ得られる複合材料をシート、ストリップなどに造形するために、更にプレス、ローラー、押出機及び同類のものを備えることができる。

【0200】

本明細書に開示されたように、プロセス又は方法又は任意の工程に関する「連続」は、プロセス又は方法（又はそれらのセグメントもしくは一部）の操作に関与しており、ここで工程又はアクションは、バッチ加工法において起こる何らかの中断又は停止を伴わずに起こる。「連続プロセス」又は「連続法」は、複合材料及び／又は加硫ゴム及び／又は複合材料の前駆体が、より遅い時点で使用される中間生成物を形成することなく、連続操作で作製されるようなプロセス又は方法に関与することができる。「連続プロセス」又は「連続法」は、原料の連続フロー又は投入が、原料の加工が連続するように起こり、並びに得られる材料の製造が、メンテナンス及び製造における正常な停止（例えば、シフトの終わり、製造ロットの終わりなど）を除いたいかなる中断も伴わずに連続を基本に起こるこ

とができる。

【0201】

別の選択肢として、材料の連続ミキサーへの装填を簡単にするために、連続混合の前に、湿潤充填剤及び固体エラストマーは、組合せることができる（例えば予備配合物として）。例えば、湿潤充填剤及び固体エラストマーは、連続ミキサーへ装填される前に、バッチプロセスにおいて（例えば内部ミキサー内で）組合せることができる。予備配合物又は前混合工程を伴うこの全プロセスは、半連続プロセスとみなすことができるが；しかし、蒸発による液体の少なくとも一部の除去を伴う湿潤充填剤及び固体エラストマーの混合の工程は、連続ミキサー内で実行され、且つ連続プロセスである。連続ミキサーから送出される複合材料は、本明細書に開示された後処理工程により、更に加工されるか、又は後続のミキサーにおいて、バッチ又は連続に関わらず、更に素練りされるかもしくは混合され得る。

10

【0202】

選択肢として、湿潤充填剤は、ペレット形状で装填され、このことは連続装填を促進することができる。例えばペレット化された湿潤充填剤は、充填剤収量損失を最小化することができる。ペレット化された湿潤充填剤は、本明細書記載の任意のペレット化された充填剤、例えばカーボンブラック、ケイ素処理したブラック、シリカ、及びそれらの配合物であることができる。

【0203】

集積された製造

選択肢として、本明細書に開示された方法のいずれか1つは、それ自身、充填剤、エラストマー及び／もしくはエラストマーコンパウンド、加硫ゴム及びゴム製品、又はそれらの組合せを製造するためのプラントなどの、マルチユニット製造プラント内でのユニット操作としての遂行に役立つ。充填剤に関して、湿潤充填剤の形成を必要とする中間工程、少ない粉塵及び良好な取扱いで乾燥顆粒を製造する後続の乾燥工程を有する充填剤製造プロセスを最適化する必要性が存在する。これらの工程は、輸送が容易であるが、ゴム中に分散することは難しい顆粒を製造するために、複雑で高価な乾燥装置を必要とすることが多い。集積されたプラントの選択肢は、充填剤、例えばカーボンブラックもしくはシリカ、又は本明細書に説明された任意の充填剤及びそれらの組合せが作製される場合、並びに／又は湿潤充填剤が、充填剤、例えば決して乾燥しないカーボンブラックペレットもしくは決して乾燥しないシリカを製造するために使用されるプロセス由来のプロセス水又は他の液体を含有する充填剤である場合に、実現可能であり得る。

20

30

【0204】

カーボンブラック充填剤及び／又はケイ素処理カーボンブラック充填剤が、炉内プロセス（例えばカーボンブラック製造施設）により製造される、1つの集積された製造の選択肢において、水は、この毛羽を湿式造粒することにより、毛羽だったカーボンブラックの密度を高くするために使用され、結果製造したままで水を含有するカーボンブラックを生じる。典型的には、製造されたままの湿潤カーボンブラックは、乾燥機に運搬され、そこで乾燥され、その後粉塵を減少し、且つ湿った低密度の毛羽だったカーボンブラック粒子材料の輸送及び貯蔵に関連した経費及び取扱いの問題点を最小化するように、梱包及び出荷される。集積された製造プロセスにより、製造したままの決して乾燥しないカーボンブラックは、湿潤充填剤として、本明細書記載の混合プロセスにおいて固体エラストマーと混合するために、直接ミキサーに運搬されてよい。多段階又は工程の混合プロセスにおいて、そのような決して乾燥しないカーボンブラックから作製された複合材料は、1以上の追加の集積されたユニット操作に供せられ、これは、例えば同じもしくは異なるエラストマー及び充填剤に加え、並びに／又は油分、樹脂、ポリマー及び他の典型的ゴム薬品及び添加物などの追加材料を伴うか又は伴わないで配合され；更なる混合又は作業、加硫ゴムを形成するための硬化、及びゴム製品への二次加工を含むが、これらに限定されるものではない。

40

【0205】

50

シリカ充填剤が沈降プロセス（例えば沈降シリカ製造施設）により製造される、別の集積された製造の選択肢において、沈降シリカは、一般にケイ酸塩溶液の酸性化により製造され、これは、水性媒体中での重合、核形成及びシリカ粒子の成長に繋がる。この成長する粒子はコロイドであることができ、凝塊に繋がり、これは粒子表面上のシリカの更なる沈着により強化され得る。この粒子の最終のサイズ、表面積及び構造は、ケイ酸塩濃度、温度、pH及び金属イオン含量を制御することにより、制御される。粒子形成プロセスの最後に、粒子の水性スラリーが得られる。このスラリーは、フィルタープレス、ベルトフィルター又は真空フィルターなどによる濾過を通常含む、固-液分離を受ける。濾過された粒子は次に、洗浄され、塩及び他の可溶性物質を除去し、並びに更に濾過され、フィルターケーキを生じる。フィルターケーキは典型的には、総フィルターケーキ重量を基に、水60～90重量%及びシリカ10～40%を含む。典型的製造プロセスは、米国特許第7,250,463号に説明されており、その全体は引用により本明細書中に組み込まれている。

【0206】

慣習的に、湿潤フィルターケーキは、炉、又は回転乾燥機においてかなりゆっくりと乾燥される。その方式で製造されたシリカは一般に、ゴム中に分散することは困難であると考えられる。代わりの乾燥プロセスは、例えば噴霧乾燥機内におけるような、短期間で高温への急速加熱に関与している。この代わりの乾燥プロセスにより製造された沈降シリカは一般に、ゴム中でののはるかにより良い分散性を生じる。慣習的乾燥時に、水の薄い層により発揮される高い毛細管力と、隣接粒子上のシラノール基の間の化学反応の組合せは、粒子間の強力な結合による密集した凝集に繋がることが考えられる。最も重要な化学反応は、シロキサン結合に繋がる、縮合である。この反応は、熱により、及び水の除去により促進される。粒子間に形成される強力な結合は、ゴム混合時には容易に破壊されず、従って分散不良の傾向がある。急速乾燥プロセス時に、高温での粒子の滞留時間は、非常に短く、粒子の再配列又は圧縮のより少ない時間及びより少ない縮合反応を提供する。このことは、シリカ粒子間のより少ない数の結合又は強力な接触に繋がり、従ってより良いゴム分散に繋がる。しかし、シリカ粒子-粒子結合は、急速乾燥プロセスにおいては完全に排除されるとは考えられず、慣習のプロセスに比べて減少されるだけである。

【0207】

集積された製造の選択肢において、決して乾燥しないシリカ（例えばスラリー又はケーキ）を使用し、その結果慣習的シリカ乾燥プロセスを回避もしくは減少し、シリカ湿潤充填剤を固体エラストマーへ練込むことは有益であろう。そのようなマルチユニット製造作業の利点は、高品質シリカ-エラストマー複合材料を得ること、決して乾燥しないシリカから複合材料を製造するための流線形の簡略化された製造プロセス、並びに著しい経費削減と共に、本明細書において列挙されたことを含む。

【0208】

そのようなマルチユニットの集積された製造作業により、決して乾燥しない充填剤を、製造することができ、且つエラストマー混合作業での製造後直ちに又は数時間もしくは数日以内に使用され得る。決して乾燥しない充填剤は、コンベヤライン、ビン、レール、トラック又は他の手段により、エラストマー混合作業へ輸送され得る。決して乾燥しない充填剤は、ケーキ又はペースト、液化された状態又はペレット化された形状であることができる。そのようなプロセスにより、充填剤は、充填剤プラントにおいて製造され、その後隣接するエラストマープラントへ輸送又は運搬され、そこでエラストマー材料は合成、精製、配合、又はそうでなければ本明細書記載の本集積された製造の選択肢の1以上のプロセスにおける使用のために望ましい固体エラストマーへ二次加工されることができ、並びに選択肢として、エラストマープラントは、更に形成された複合材料を搬送し、非限定的に加硫ゴムの調製、及びタイヤ又は1以上のタイヤ部品又は本加硫ゴムもしくは複合材料を含有する他の製品の形成を含む、更なる工程を実施するよう進行することができる。

【0209】

集積された製造プロセスは湿潤充填剤を利用するので、決して乾燥しないカーボンブラ

ック又は決して乾燥しないシリカなどの決して乾燥しない充填剤、又は他の決して乾燥しないファイバー、粒子もしくはエラストマー補強材料、及びそれらの組合せを使用する能力は、より効率的な操作を潜在的に作り出し、且つターンキー型操作を可能にすることがある。任意の決して乾燥しない充填剤の使用は、本明細書記載のそのような集積されたプロセスにおいて可能である。

【0210】

集積された製造作業を利用する方法の一例は、湿潤充填剤である最終製品が、充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有するプロセスによる、充填剤製造施設における充填剤の製造；該湿潤充填剤の少なくとも1つのミキサーへの運搬；該少なくとも1つのミキサーへの、少なくとも固体エラストマー及び該湿潤充填剤の装填、ここで少なくとも1つのミキサーは、少なくとも1つの温度制御手段を備える；1以上の混合工程における、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成し、並びに少なくとも1つの該混合工程において、該混合を、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で実施し、及び蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去し；並びに、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を少なくとも1つのミキサーから送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に20重量%を超えない液体含量を有することに関与し得る。

【0211】

集積された製造作業に関して、本方法は更に、以下の実施態様の1以上のいずれかを含むことができる：湿潤充填剤は、決して乾燥しない充填剤である；充填剤製造施設は、カーボンブラック製造施設であり、及び該湿潤充填剤は、決して乾燥しないカーボンブラックである；充填剤製造施設は、沈降シリカ製造施設であり、及び該湿潤充填剤は、決して乾燥しない沈降シリカである；充填剤製造施設は、ケイ素処理カーボンブラック製造施設である；エラストマー複合材料を含有する加硫ゴムを調製し、並びに任意に加硫ゴム又はエラストマー複合材料を含有する製品を形成することを、更に含む。

【0212】

集積された製造作業に関して、本方法は、本方法時の以下のパラメータの1以上のいずれかを更に含むことができる：少なくとも1つの温度制御手段は、該混合時に、65℃以上の温度 T_z に設定される；並びに／又は、該混合時に、1個以上のローターは、混合時間の少なくとも50%について、少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する；並びに／又は、ミキサーへ、少なくとも、天然ゴムを少なくとも50wt%含有する固体エラストマー及び湿潤充填剤を装填し、ここで少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率は、68%を超えない；並びに／又は、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、及び混合時間にわたり少なくとも2.5kW/kgの平均比出力を適用する；並びに／又は、混合は、連続混合工程であり、及び装填は、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の連続フローを、連続ミキサーへ装填することを含む；並びに／又は、複合材料を得るための第二のミキサーであって、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作される：(i) 5psi以下のラム圧；(ii) その最高レベルの少なくとも75%まで上昇されたラム；(iii) 浮動モードで操作されたラム；(iv) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；(v) ミキサーは、ラムレスであること；及び、(vi) 混合物の充填率が、25%～70%である；並びに／又は、1個以上のローターは、混合時間の少なくとも50%について、少なくとも0.5m/sの先端速度で作動し、その結果少なくとも1500kJ/kg複合材料の全比エネルギーを生じ、並びにここで湿潤充填剤は、湿潤粒子充填剤である；並びに／又は、該装填(a)又は該混合(b)時に、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を任意に添加し、並びに任意にミキサーが120℃以上の温度に到達した後、1種以上のゴム薬品を添加する。

【0213】

充填剤の量、型、及び他のパラメータの先行する説明は、ここで同等に適用される（例

10

20

30

40

50

例えば、例として負荷量に関する様々な例及び範囲は、以前に提供され、並びに同様にここで適用される)。

【0214】

充填剤型

本明細書に開示されたいずれかの方法において使用される湿潤充填剤は、固形材料、例えば、粉末、ペースト、ペレット又はケーキの形状の固体バルク材料であることができる。本方法において、湿潤充填剤は、乾燥重量ベースで1 phr~100 phrの範囲の負荷量、もしくは20 phr~250 phr、20 phr~200 phr、例えば20 phr~180 phr、20 phr~150 phr、20 phr~120 phr、又は20 phr~100 phrの範囲の負荷量、並びに本明細書に開示された他の範囲で、エラストマー中に分散されることができる。

10

【0215】

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて、湿潤カーボンブラック、湿潤シリカ、又は湿潤ケイ素—処理カーボンブラック（本明細書において更に詳述される）などの湿潤充填剤は、その吸油価（OAN）の関数として決定された液体含量に関して説明されることができる。本明細書において使用することができる湿潤カーボンブラックなどの湿潤充填剤は、式： $k * OAN / (100 + OAN) * 100$ （式中、kは、0.3~1.1、又は0.5~1.05、又は0.6~1.1、又は0.95~1、又は0.95~1.1、又は1.0~1.1の範囲である）を満たすことができる。

【0216】

より具体例として、固形物として「湿潤」形状のこの型を有するそのような湿潤充填剤は、例えば、湿潤充填剤の総重量を基に最大80重量%の液体（例えば、水及び／又は他の水性液体）を含むことができる。湿潤充填剤は、充填剤の総重量に対し、80重量%以下の、例えば70%以下の、60%以下の、50%以下の、40%以下の、30%以下のなど、例えば約15%~約80重量%、約20%~約80%、約25%~約80%、約30%~約80%、約35%~約80%、約40%~約80%、約15wt%~約70%、約20wt%~約70%、約25%~70%、約30%~70%、約35%~約80%、約40%~70%、約15wt%~約65%、約20%~約65%、約25%~約65%、約30wt%~約65%、約35%~約65%、約40%~約65%、約15%~約60%、約20%~約60%、約25%~約60%、約30%~約60%、約35%~約60%、もしくは約40%~60重量%、又は本明細書に与えられたこれらの様々な値の任意の他の範囲の液体含量（例えば含水量）を有することができる。湿潤充填剤は、少なくとも30重量%（充填剤の重量を基に）、又は少なくとも40重量%、又は20%~80重量%の量の液体含量を有することができる。

20

30

【0217】

より具体例として、湿潤カーボンブラックは、湿潤カーボンブラックの総重量に対し約20%~約70重量%、例えば約25%~約70%、約30%~約70%、約35%~約70%、約40%~約70%、約45%~約70%、約50%~約70%、約20%~約65重量%の範囲の液体含量を有することができる。

【0218】

湿らされている充填剤は、非限定的にカーボンブラック、シリカ、カーボンブラックを含有する充填剤、シリカを含有する充填剤、及び／又はそれらの任意の組合せを含む補強系充填剤など、エラストマーと共に使用される任意の慣習的充填剤であることができる。充填剤は、粒子又は線維状又はプレート様、例えば湿潤粒子充填剤であることができる。例えば、粒子充填剤は、ばらばらの物体で作製される。そのような充填剤は、アスペクト比（例えば、直径に対する長さ）3:1以下、又は2:1以下、又は1.5:1以下を有することが多い。線維状充填剤は、例えば、2:1以上、3:1以上、4:1以上、又はそれよりも高いアスペクト比を有することができる。典型的には、エラストマーを補強するために使用される充填剤は、顕微鏡的（例えば、数百マイクロメートル又はそれよりも小さい）又はナノスケール（例えば、1マイクロメートル未満）の寸法を有する。カーボ

40

50

ンブラックの場合、粒子カーボンブラックのばらばらの物体は、一次粒子から形成されるが、一次粒子それら自身ではない、凝塊又は凝集を指す。他の実施態様において、充填剤は、グラフェン及び還元型酸化グラフェンなど、プレート様構造を有することができる。

【0219】

充填剤は、化学的に処理されるか（例えば、化学処理したカーボンブラック、化学処理したシリカ、ケイ素－処理カーボンブラック）、及び／又は化学的に修飾されることができる。充填剤は、結合された有機基（複数可）を有するカーボンブラックであるか、又はこれを含むことができる。充填剤は、充填剤上に存在する1以上のコーティングを有することができる（例えば、ケイ素－コートされた材料、シリカーコートされた材料、炭素－コートされた材料）。充填剤は、酸化されることができ、及び／又は他の表面処理を有することができる。充填剤は、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、再生カーボン、回収されたカーボンブラック（例えば、ASTM D8178-19において規定されたような）、rCB、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン（例えば、PCT公開番号WO2019/070514A1に開示されたような還元型酸化グラフェンウォーム、又は2019年6月5日に出願された米国特許仮出願第62/857,296号に開示されたような高密度還元型酸化グラフェン顆粒、これらの開示は参照により本明細書に組み入れられる）、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びに対応するそれらのコートされた材料又は化学処理された材料（例えば、化学処理したカーボンブラック）から選択された少なくとも1種の材料を含むことができる。シリカ、カーボンブラック、又は使用することができる他の充填剤の型に関して、制限はない。充填剤に関する更なる詳細は、本明細書の他のセクションに提供される。

【0220】

充填剤は、カーボンブラック及びシリカの任意の重量比、例えば1:99~99:1又は25:75~75:25又は45:55~55:45の範囲の重量比の配合物であるか又はこれを含むことができる。選択肢として、カーボンブラック及び少なくとも1種の他の充填剤（例えば、シリカ及び／又はケイ素－処理カーボンブラック）の配合物は、少なくとも1wt%のカーボンブラック（すなわち、99wt%を超えないシリカ）、少なくとも5wt%のカーボンブラック、少なくとも10wt%のカーボンブラック、少なくとも20wt%のカーボンブラック、少なくとも30wt%のカーボンブラック、少なくとも50wt%のカーボンブラック、少なくとも66wt%のカーボンブラック、少なくとも75wt%のカーボンブラック、少なくとも90wt%のカーボンブラック、少なくとも95wt%のカーボンブラック、又は少なくとも99wt%のカーボンブラック（すなわち、1wt%を超えないシリカ）を含むことができ、ここでwt%値は、乾燥ベースの配合物の総重量を基にしている。充填剤は、カーボンブラック、シリカ、及びケイ素－処理カーボンブラックから選択されたものなどの、少なくとも2種の充填剤の配合物であることができる。

【0221】

選択肢として、シリカ及び少なくとも1種の他の充填剤（例えば、カーボンブラック及び／又はケイ素－処理カーボンブラック）の配合物は、少なくとも1wt%のシリカ（すなわち、99wt%を超えないカーボンブラック）、少なくとも5wt%のシリカ、少なくとも10wt%のシリカ、少なくとも20wt%のシリカ、少なくとも30wt%のシリカ、少なくとも50wt%のシリカ、少なくとも66wt%のシリカ、少なくとも75wt%のシリカ、少なくとも90wt%のシリカ、少なくとも95wt%のシリカ、又は少なくとも98wt%のシリカ又は少なくとも99wt%のシリカ（すなわち、1wt%を超えないカーボンブラック又は任意の他の充填剤）又は少なくとも99.8wt%のシリカを含むことができ、ここでwt%値は、乾燥ベースの配合物の総重量を基にしている。

【0222】

選択肢として、この混合物は、1種以上の非湿潤充填剤（例えば、本明細書記載の非湿

潤充填剤のいずれか、例えば乾燥充填剤、例えば10重量%を超えない液体を有する充填剤など)を更に含むことができる。非湿潤充填剤が存在する場合、充填剤の総量は、充填剤の少なくとも10wt%、少なくとも20wt%、少なくとも30wt%、少なくとも40wt%、少なくとも50wt%又は少なくとも60wt%、又は少なくとも70wt%又は少なくとも80wt%、又は少なくとも90wt%又は少なくとも95wt%は、湿潤充填剤であり、例えば充填剤の総量の約10wt%~99.5wt%、約20wt%~99.5wt%、約30wt%~99.5wt%、約40wt%~99.5wt%、約50wt%~99.5wt%、又は約50wt%~99wt%、60wt%~99wt%、又は70wt%~99wt%又は80wt%~99wt%は、湿潤充填剤であることができ、この充填剤の釣り合いは、非湿潤状態であるか又は湿潤充填剤とは考えられない。

10

【0223】

この混合物に負荷される充填剤(例えば、湿潤充填剤単独、又は湿潤充填剤と他の充填剤)の量は、(乾燥重量ベースで)1phr~200phr、1phr~150phr、1phr~100phr、又は30phr~150phrの範囲、例えば約5phr~100phr、10phr~100phr、20phr~100phr、30phr~100phr、40phr~100phr、50phr~100phr、又は5phr~70phr、10phr~70phr、20phr~70phr、30phr~70phr、35phr~70phr、40phr~70phr、5phr~65phr、10phr~65phr、20phr~65phr、30phr~65phr、35phr~65phr、40phr~65phr、5phr~60phr、10phr~60phr、20phr~60phr、30phr~60phr、35phr~60phr、40phr~60phr、5phr~50phr、又は1以上のこれらの範囲内もしくは外側の他の量を目標とすることができる。他の範囲は、約15phr~約180phr、約20phr~約200phr、約20phr~約180phr、約20phr~約150phr、約20phr~約100phr、約25phr~約80phr、約30phr~約150phr、約35phr~約115phr、約35phr~約100phr、約40phr~約100phr、約40phr~約90phr、約40phr~約80phr、約29phr~約175phr、約40phr~約110phr、約50phr~約175phr、約60phr~約175phrなどを含む。充填剤は、単独か又は1種以上の他の充填剤を伴うかにかかわらず、例えばカーボンブラック、シリカ、又はケイ素-処理カーボンブラックなど本明細書に開示された任意の充填剤であることができる。前述のphr量はまた、エラストマー中に分散された充填剤にも適用することができる(充填剤負荷量)。

20

30

【0224】

グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブに関して、これらの充填剤は、エラストマー中に、1phr~100phr、例えば、1phr~50phr、1phr~25phr、1phr~20phr、又は1phr~10phrの範囲の負荷量で分散されることができる。カーボンブラックなどの他の充填剤と組合せられる場合、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、及び多層カーボンナノチューブは、エラストマー中に0.5phr~99phr、例えば、0.5phr~50phr、0.5phr~25phr、0.5phr~20phr、又は0.5phr~10phrの範囲の負荷量で、分散されることができる。そのような組合せにおいて、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、及び多層カーボンナノチューブは、エラストマー中に分散された充填剤の総量の少なくとも1%、少なくとも2%、少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、又は少なくとも50重量%の量で存在することができる。特定の場合において、例えば、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン(例えば還元型酸化グラフェンウォーム及び高密度還元型酸化グラフェン顆粒)、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブに関して、総充填剤中のこれらの充填剤の負

40

50

荷量は、はるかに少なく、複合材料中のそれらの負荷量は、 $0.01 \text{ phr} \sim 10 \text{ phr}$ 、 $0.1 \sim 5 \text{ phr}$ 、 $0.1 \sim 2 \text{ phr}$ であることができる。

【0225】

例えば、油展されたエラストマー又は油添加された配合表について、充填剤負荷量は、典型的にはより高く、且つ $20 \text{ phr} \sim 250 \text{ phr}$ 、 $50 \text{ phr} \sim 250 \text{ phr}$ 、 $70 \text{ phr} \sim 250 \text{ phr}$ 、 $60 \text{ phr} \sim 150 \text{ phr}$ の範囲であることができる。

【0226】

カーボンブラックは、未処理のカーボンブラック又は処理したカーボンブラック又はそれらの混合物であることができる。充填剤は、ペレット、毛羽だった粉末、顆粒、及び／又は凝集物の形状の湿潤カーボンブラックであるか又はこれを含むことができる。湿潤カーボンブラックは、例えば、ペレタイザー、流動床又は湿潤充填剤を作製するための他の装置において、ペレット、顆粒、又は凝集物に形成されることができる。

【0227】

湿潤カーボンブラックは、以下の1種以上であることができる：

- －決して乾燥しないカーボンブラック；及び／又は
- －決して乾燥しないカーボンブラックペレット；及び／又は
- －ペレタイザー内で水などにより再び湿らされた乾燥されたカーボンブラックペレット；及び／又は
- －粉碎され、且つその後ペレタイザー内で水により再び湿らされた乾燥されたカーボンブラックペレット；及び／又は
- －水と一緒にされた乾燥されたカーボンブラックペレット；及び／又は
- －水と一緒にされた毛羽だった粉末、顆粒、又は凝集物。

【0228】

典型的なカーボンブラック製造において、カーボンブラックは、最初に乾燥した細粒子（毛羽だった）の材料として調製される。この毛羽だったカーボンブラックは、慣習的ペレット化プロセスにより、例えば、水の添加など、カーボンブラックを液体と組合せ、及びこの混合物のピンペレタイザーへ供給することにより、高密度化され得る。ピンペレタイザーは、当該技術分野において周知であり、且つ米国特許第3,528,785号に記載されたピンペレタイザーを含む。得られる湿潤ペレットは、次に制御された温度及び時間のパラメータ下で加熱され、液体をペレットから除去し、その後更に取扱い及び出荷される。代替のプロセスにおいて、カーボンブラックペレットは、乾燥工程を省略したプロセスにより、製造されることができる。そのようなプロセスにおいて、ペレット化されたカーボンブラックは、湿潤カーボンブラックの総重量を基に少なくとも20重量%、例えば、少なくとも30重量%、又は少なくとも40重量%のプロセス水を含有する。これらの「決して乾燥しないカーボンブラック」ペレットは、ペレット化後に特許請求されたプロセスにおいて直接使用することができる。本明細書において使用される「決して乾燥しない」は、毛羽だったカーボンブラックから調製され、乾燥工程に供されず、及び充填剤（ペレット）の総重量の15wt%より大きい、例えば、20wt%より大きい、30wt%より大きい、40wt%より大きい、又は20～65wt%、20～60wt%、30～65wt%、30～60wt%、40～65wt%、又は40～60wt%の範囲である含水量を保持するペレットを指す。例えば、決して乾燥しないペレットは、毛羽だったカーボンブラックから形成され、慣習的ペレット化プロセスにより高密度化され、及びすなわち乾燥工程を実行せずに使用される、ペレットを指すことができる。貯蔵及び／又は輸送時に、決して乾燥しないペレットは、一部の水を喪失することがある。しかし「決して乾燥しない」ペレットは、本明細書に開示されたように含水量を維持もしくは有することは理解される。

【0229】

或いは、乾燥されたカーボンブラックペレット（市販のカーボンブラックペレットなど）は、ペレタイザー内で再び湿らせることができる。これらのペレットは、例えばジェットミルにおいて、造粒され、粉碎され、分級され、及び／又は練磨され得る。得られるカ

10

20

30

40

50

ーボンブラックは、毛羽だった形状であり、ペレタイザー内で再ペレット化されるか、又はそうでなければ水の存在下で湿潤カーボンブラックへ圧縮もしくは凝集されることができる。或いは、毛羽だったカーボンブラックは、当該技術分野において公知の装置により、例えば煉瓦形状など、他の形状へ圧縮されることができる。別の選択肢として、カーボンブラックペレット又は毛羽だったカーボンブラックなどのカーボンブラックは、例えば、流動床、スプレー、ミキサー、又は回転ドラムなどを使用することにより、湿らせることができる。液体が水である場合、決して乾燥しないカーボンブラック又は再び湿らされたカーボンブラックは、湿潤カーボンブラックの総重量に関して、20%～80%、30%～70重量%の範囲又は他の範囲、例えば55%～60重量%の含水量が達成され得る。

【0230】

本明細書に開示された方法のいずれかにおいて使用されるカーボンブラックは、補強カーボンブラック及び半補強カーボンブラックの任意の銘柄であることができる。ASTMグレードの補強銘柄の例は、N110、N121、N134、N220、N231、N234、N299、N326、N330、N339、N347、N351、N358、及びN375カーボンブラックである。ASTMグレードの半補強銘柄の例は、N539、N550、N650、N660、N683、N762、N765、N774、N787、N990カーボンブラック及び／又はN990グレードのサーマルブラックである。

【0231】

このカーボンブラックは、 $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲又はそれよりも高い統計的厚さ比表面積（STSA）のいずれか、例えば、少なくとも $60\text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $70\text{ m}^2/\text{g} \sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $80\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $90\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 180\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $110\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $120\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $30\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ などを有する。STSA（統計的厚さ比表面積）は、ASTM試験手順D-5816を基に決定される（窒素吸着による測定）。

【0232】

このカーボンブラックは、約 $30\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $150\text{ mL}/100\text{ g}$ 、例えば、約 $30\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $125\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $30\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $115\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $50\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $150\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $50\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $125\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $50\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $115\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $60\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $120\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $70\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $150\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $70\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $125\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $70\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $115\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $80\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $150\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $80\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $125\text{ mL}/100\text{ g}$ 、約 $80\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $115\text{ mL}/100\text{ g}$ 又は約 $80\text{ mL}/100\text{ g} \sim$ 約 $100\text{ mL}/100\text{ g}$ の範囲の圧縮油吸収量（COAN）を有することができる。圧縮油吸収量（COAN）は、ASTM D3493に従い決定される。選択肢として、カーボンブラックは、 $70\text{ mL}/100\text{ g} \sim 115\text{ mL}/100\text{ g}$ のCOANと、 $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有することができる。

【0233】

言及したように、カーボンブラックは、ゴムブラック、特にカーボンブラックの補強銘柄又はカーボンブラックの半補強銘柄であることができる。Cabot社からのRegal(登録商標)、Black Pearls(登録商標)、Spheron(登録商標)、Sterling(登録商標)、Propel(登録商標)、Endure(登録商標)、及びVulcan(登録商標)の商標の下で販売されているカーボンブラック、Birla Carbonから入手可能な(以前はColumbian Chemicalsから入手可能)Raven(登録商標)、Statex(登録商標)、Furnex(登録商標)、及びNeotex(登録商標)の商標並びにCD及びHVライン、並びにOrion Engineered Carbonsから入手可能な(以前はEvonik and Degussa Industriesから入手可能)Corax(登録商標)、Durax(登録商標)、Ecorax(登録商標)、及びPurex(登録商標)の商標並びにCKライン、並びにゴム又はタイヤ用途において使用するのに適した他の充填剤もまた、様々な実現を伴う使用のために活用されてよい。好適な化学的に機能性のあるカーボンブラックは、WO 96/18688及びU

10

20

30

40

50

S 2 0 1 3 / 0 1 6 5 5 6 0 に開示されたものを含み、これらの開示は引用により本明細書中に組み込まれている。これらのカーボンブラックの任意の混合物が、使用されてよい。ASTMグレードに勝る表面積及び構造並びにゴムとの混合のために選択された代表値を有するカーボンブラック、例えばその開示が引用により本明細書中に組み込まれている、米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 2 8 2 5 2 3 号に説明されたものは、本明細書に開示された任意の方法により作製された湿潤充填剤中で及び複合材料中で使用されてよい。

【 0 2 3 4 】

このカーボンブラックは、酸化されたカーボンブラック、例えば酸化剤を用いて表面処理されたカーボンブラックなどであることができる。酸化剤は、空気、酸素ガス、オゾン、 NO_2 (NO_2 と空気の混合物を含む)、過氧化物、例えば過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、もしくは過硫酸アンモニウムを含む過硫酸塩など、ナトリウムヒポクロリットなどの次亜ハロゲン化物、ハライト(halites)、ハレート(halates)、又はパーハレート(perhalates) (亜塩素酸ナトリウム、ナトリウムクロレート、又はナトリウムパークロレートなど)、硝酸などの酸化性酸、並びに遷移金属含有酸化体、例えば過マンガン酸塩、四酸化オスミウム、酸化クロム、又は硝酸セリウムアンモニウムを含むが、これらに限定されるものではない。酸化体の混合物、特に酸素及びオゾンなどの気体酸化体の混合物が使用されてよい。加えて、例えば塩素化及びスルホン化など、顔料表面上にイオン基又はイオン化基を導入するため、他の表面修飾法を使用し調製されたカーボンブラックも、使用されてよい。酸化されたカーボンブラックを作製するために利用されるプロセスは、当該技術分野において公知であり、且ついくつかの種類の酸化されたカーボンブラックが、市販されている。

【 0 2 3 5 】

このカーボンブラックは、ファーネスブラック、ガスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、又はランプブラック、プラズマブラック、回収されたカーボンブラック (例えば ASTM D 8178-19 において定義される)、又はケイ素-含有種及び／もしくは金属含有種を含有する炭素製品などであることができる。カーボンブラックは、少なくとも 1 つの炭素相及び少なくとも 1 つの金属含有種相又はケイ素含有種相、すなわちケイ素-処理カーボンブラックを含む、多相凝塊であることができる。ケイ素-処理カーボンブラックにおいて、例えばケイ素の氧化物又は炭化物などのケイ素含有種は、カーボンブラックの固有部分(intrinsic part)として、カーボンブラック凝塊の少なくとも一部分の全体に分布される。ケイ素-処理カーボンブラックは、コートされた又はそうでなければ修飾されたカーボンブラック凝塊ではないが、実際に二相凝塊粒子を表している。一相は炭素であり、これは依然黒鉛結晶及び／又は非晶質炭素として存在する一方で、第二相は、シリカ、及び可能な他のケイ素-含有種である。従ってケイ素処理したカーボンブラックのケイ素-含有種相は、凝塊の少なくとも一部分の全体に分布された、凝塊の固有部分である。Ecoblack(商標)ケイ素-処理カーボンブラックは、Cabot社から入手可能である。これらのケイ素-処理カーボンブラックの製造及び特徴は、米国特許第 6, 0 2 8, 1 3 7 号に説明されており、その開示は引用により本明細書中に組み込まれている。

【 0 2 3 6 】

ケイ素-処理カーボンブラックは、主にカーボンブラックの凝塊表面であるが、依然カーボンブラックの一部であるケイ素-含有領域を含むことができ、並びに／又はケイ素-処理カーボンブラックは、カーボンブラック凝塊全体に分布されたケイ素-含有領域を含むことができる。ケイ素-処理カーボンブラックは、酸化され得る。ケイ素-処理カーボンブラックは、ケイ素-処理カーボンブラックの重量を基に、約 0. 1 % ~ 約 5 0 重量%、例えば、約 0. 1 % ~ 約 4 6. 6 %、約 0. 1 % ~ 約 4 6 %、約 0. 1 % ~ 約 4 5 %、約 0. 1 % ~ 約 4 0 %、約 0. 1 % ~ 約 3 5 %、約 0. 1 % ~ 約 3 0 %、約 0. 1 % ~ 約 2 5 %、約 0. 1 % ~ 約 2 0 %、約 0. 1 % ~ 約 1 5 %、約 0. 1 % ~ 約 1 0 %、約 0. 1 % ~ 約 5 %、又は約 0. 1 % ~ 約 2 重量%のケイ素を含むことができる。これらの量は、全てケイ素-処理カーボンブラックの重量を基に、約 0. 5 w t % ~ 約 2 5 w t %、約 1 w t % ~ 約 1 5 w t % のケイ素、約 2 w t % ~ 約 1 0 w t %、約 3 w t % ~ 約 8 w t %

、約4wt%～約5wt%又は約6wt%であることができる。

【0237】

当業者は、ケイ素－処理カーボンブラックのケイ素含量とは別に、この粒子の表面はまた、シリカ及びカーボンブラックの変動する量を有してよいことを認めるであろう。例えば、ケイ素－処理カーボンブラックの表面積は、約5%～約95%のシリカ、例えば約10%～約90%、約15%～約80%、約20%～約70%、約25%～約60%、約30%～約50%、又は約35%～約40%、例えば最大約20%又は最大約30%のシリカを含んでよい。この表面のシリカの量は、ヨウ素値(ASTM D-1510)及び窒素吸着(すなわち、BET、ASTM D6556)により測定される粒子の表面積間の差異により決定されてよい。

10

【0238】

別の選択肢として、充填剤、例えばカーボンブラックは、化学的に処理され得る。例えば、カーボンブラックは、少なくとも1個の有機基で結合され得る。結合は、少なくとも1個の有機基がジアゾニウム塩置換基を有するジアゾニウム反応を介して起こり得、これは例えば米国特許第5,554,739号；第5,630,868号；第5,672,198号；第5,707,432号；第5,851,280号；第5,885,335号；第5,895,522号；第5,900,029号；第5,922,118号に詳細に説明され、これらの開示は引用により本明細書中に組み込まれている。

【0239】

選択肢として、少なくともシリカである、充填剤に関して、1以上のシリカ型、又はシリカ(複数可)の任意の組合せを、本明細書に開示された任意の実施態様において使用することができる。シリカは、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、シリカゲル、及び／又はコロイド状シリカを含むことができる。シリカは、未処理シリカ及び／又は化学的に処理されたシリカであるか又はこれを含むことができる。シリカは、エラストマー複合材料を補強するために適しており、且つBrunaur Emmett Teller表面積(BET、マルチポイントBET窒素吸着により決定される、ASTM D1993)の約20m²/g～約450m²/g；約30m²/g～約450m²/g；約30m²/g～約400m²/g；又は、約60m²/g～約250m²/g、約60m²/g～約250m²/g、約80m²/g～約200m²/gにより特徴付けることができる。シリカは、約80m²/g～250m²/g、例えば約80m²/g～200m²/g又は90m²/g～200m²/g、80m²/g～175m²/g、又は80m²/g～150m²/gの範囲のSTSAを有することができる。高度に分散可能な沈降シリカは、本方法において充填剤として使用することができる。高度に分散可能な沈降シリカ(「HDS」)は、弾性マトリックス内で離解し(disagglomerate)及び分散する実質的能力を有する任意のシリカを意味することが理解される。そのような分散の決定は、エラストマー複合材料の薄い切片の電子顕微鏡又は光学顕微鏡による公知の様式で観察されてよい。市販銘柄のHDSの例は、WR Grace社からのPerkasil(登録商標)GT 3000GRANシリカ、Evonik IndustriesからのUltrasil(登録商標)7000シリカ、Solvay S.A.からのZeosil(登録商標)1165 MP、1115 MP、Premium、及び1200MPシリカ、PPG Industries社からのHi-Sil(登録商標)EZ 160Gシリカ、及びEvonik IndustriesからのZeopol(登録商標)8741又は8745シリカを含む。慣習的非-HDS沈降シリカも使用されてよい。慣習的沈降シリカの商用銘柄の例は、WR Grace社からのPerkasil(登録商標)KS 408シリカ、Solvay S.A.からのZeosil(登録商標)175GRシリカ、Evonik IndustriesからのUltrasil(登録商標)VN3シリカ、及びPPG Industries, Inc.からのHi-Sil(登録商標)243シリカを含む。シランカップリング剤に結合した表面を持つ沈降シリカも、使用されてよい。化学的に処理された沈降シリカの商用銘柄の例は、PPG Industries社からのAgilon(登録商標)400、454、又は458シリカ、及びEvonik IndustriesからのCoupsilシリカ、例えばCoupsil(登録商標)6109シリカを含む。

20

30

40

【0240】

先に説明したように充填剤中の液体量は、シリカに同等に適用することができるが、より特定した例のように、シリカが湿潤充填剤の一部として又は全体として使用される場合

50

、このシリカは、全湿潤充填剤の重量を基に又は存在する湿潤シリカだけの重量を基に、約25wt%～約75wt%、例えば、約30%～約75%、約40%～約75%、約45%～約75%、約50%～約75%、約30%～約70%、約40%～約70%、約45%～約70%、約50%～約70%、約30%～約65%、約40%～約65%、約45%～約65%、約50%～約65%、約30%～約60重量%、約40%～約60%、約45%～約60%、又は約50%～約60重量%の量として存在する液体を有することができる。

【0241】

典型的にはシリカ（例えばシリカ粒子）は、全て粒子の総重量を基に、少なくとも20wt%、少なくとも25wt%、少なくとも30wt%、少なくとも35wt%、少なくとも40wt%、少なくとも50wt%、少なくとも60wt%、少なくとも70wt%、少なくとも80wt%、少なくとも90wt%、又はほぼ100wt%又は100wt%、又は約20wt%～約100wt%のシリカ含量を有する。任意のシリカ（複数可）は、結合又は吸着された有機基など、結合又は吸着された化学基を有するように、化学的に官能基化され得る。シリカ（複数可）の任意の組合せを使用することができる。シリカは、一部又は全体が疎水性表面を有するシリカであることができ、これは、疎水性であるシリカ、又は処理（例えば化学処理）によりシリカ表面を疎水性とすることにより疎水性となり始めるシリカであることができる。疎水性表面は、例えばビスートリエトキシシリルプロピルテトラスルフィドなど、イオン基を伴わないシランの疎水化による、シリカ粒子の化学修飾により得てもよい。ここで使用するのに適した疎水性表面—処理されたシリカ粒子は、PPG IndustriesからのAgilon(登録商標)454シリカ及びAgilon(登録商標)400シリカなど、商業的供給業者から入手してもよい。低い表面シラノール密度を有するシリカ、例えば例として焼成プロセスなどを介した150℃を超える温度での脱ヒドロキシルを通じて得られたシリカは、ここで使用されてよい。乾燥を伴わない、ケーキ又はペースト形での沈降プロセスから得られたシリカ（決して乾燥しないシリカ）の中間体形は、ミキサーへ、湿潤充填剤として直接添加されてよく、従って沈降シリカの慣習的製造において使用される複雑な乾燥及び他の下流加工工程を省略する。

【0242】

任意の実施態様及び任意の工程において、カップリング剤が、複合材料中で分散され始める機会を有する限りは、任意の工程（又は複数の工程又は位置）において、カップリング剤が導入され得る。カップリング剤は、1以上のシランカップリング剤、1以上のジルコン酸塩カップリング剤、1以上のチタン酸塩カップリング剤、1以上のニトロカップリング剤、又はそれらの任意の組合せであるか又はこれを含むことができる。カップリング剤は、ビス（3ートリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン（例えばEvonik IndustriesからのSi 69、Struktol社からのStruktol SCA98）、ビス（3ートリエトキシシリルプロピル）ジスルファン（例えばEvonik IndustriesからのSi 75及びSi 266、Struktol社からのStruktol SCA985）、3ーチオシアナトプロピルトリートリエトキシシラン（例えばEvonik IndustriesからのSi 264）、γ—メルカプトプロピルトリメトキシシラン（例えばEvonik IndustriesからのVP Si 163、Struktol社からのStruktol SCA989）、γ—メルカプトプロピルトリートリエトキシシラン（例えばEvonik IndustriesからのVP Si 263）、ジルコニウムジネオアルカノラトジ（3—メルカプト）プロピオナト—O，N，N'—ビス（2—メチル—2—ニトロプロピル）—1，6—ジアミノヘキサン、S—（3ートリエトキシシリル）プロピル）オクタンチオエート（例えばMomenite, Friendly, W VからのNXTカップリング剤）、及び／又は化学的に類似しているかもしくは同じ化学基を1以上有するカップリング剤であるか又はこれらを含むことができる。カップリング剤の追加の具体例は、商品名でEvonik IndustriesからのVP Si 363、並びにMomeniteからのNXT Z及びNXT Z-50シランを含むが、これらに限定されるものではない。本明細書記載のカップリング剤は、本明細書に開示された任意のプロセスにおいてこれを使用する前に、シリカの疎水性表面修飾（プレカップリングされた又は前処理されたシリカ）を提供するために使用される。エラストマー、添加物、及び追加の複合材料の任意の組合せ

は、例えばコンパウンダー内の、エラストマー複合材料に添加されてよいことは理解されるべきである。

【0243】

他の充填剤は、米国特許出願公開第2018/0282523号及び欧州特許第2423253B1号に記載されており、これらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【0244】

固体エラストマー型

固体エラストマーは、天然及び／又は合成のエラストマー及び／又はゴムであるか又はこれを含むことができる。エラストマー型は、天然ゴム（NR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）及びポリイソプレンゴム（IR）、エチレン-プロピレンゴム（例えばEPDM）、イソブチレン-ベースのエラストマー（例えばブチルゴム）、ポリクロロプレンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（HNBR）、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、及びシリコンエラストマーを含む。

【0245】

例証的エラストマーは、天然ゴム、SBR、BR、IR、機能性SBR、機能性BR、機能性NR、EPDM、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、CR、NBR、HNBR、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、及びシリコンゴムを含み、例えば、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、機能性ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、及びそれらの配合物を含むか、又は例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、及びそれらの配合物、例えば第一及び第二の固体エラストマーの配合物を含む。2種以上のエラストマーが使用される場合、これらの2種以上のエラストマーは、配合物として、ミキサーへ同時に装填されることができる（1装填又は2以上の装填として）か、或いはエラストマーは、任意の順番及び量で、個別に添加されることができる。例えば、固体エラストマーは、1種以上の本明細書に開示されたエラストマー、例えばブタジエンゴム及び／又はスチレン-ブタジエンゴムと配合された天然ゴムを含むことができる。例えば、追加の固体エラストマーは、ミキサーへ個別に添加されることができ、及び天然ゴムは、個別にミキサーへ添加されることができる。

【0246】

固体エラストマーは、天然ゴムであるか又はこれを含むことができる。天然ゴムはまた、いくつかの様式で化学的に修飾されてよい。例えば様々な非-ゴム成分を化学的又は酵素的に修飾するか又は減少するように処理されてよいか、或いはゴム分子それら自身が、様々なモノマー又は塩素などの他の化学基により修飾されてよい。他の例は、PCT公開番号WO2017/207912に説明されたような、エポキシ化天然ゴム及び多くても0.3wt%の窒素含量を有する天然ゴムを含む。

【0247】

他の例証的エラストマーは、ゴム；1,3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、2,3-ジアルキル-1,3-ブタジエン（ここでアルキルは、メチル、エチル、プロピルなどである）、アクリロニトリル、エチレン、プロピレンのポリマー（例えば、ホモポリマー、コポリマー及び／又はターポリマー）などを含むが、これらに限定されるものではない。エラストマーは、示差走査熱量測定（DSC）により測定され、約-120℃～約0℃の範囲である、ガラス転移温度（T_g）を有してよい。例は、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム及び塩素化ゴムなどのその誘導体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン）並びにそれらのいずれかの油展誘導体を含むが、これらに限定されるものではない。前述のいずれかの配合物もまた、使用されてよい。特に適している合成ゴムは以下を含む：約10重量%～約70重量%のスチレン及び約90～約30重量%のブタジエンを含有するスチレンとブタジエンのコポリマー、例えば、スチレン19部及びブタジエン81部のコポリマー、スチレン30部及び

ブタジエン 70 部のコポリマー、スチレン 43 部及びブタジエン 57 部のコポリマー、スチレン 50 部及びブタジエン 50 部のコポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレンなどのコンジュゲートされたジエンのポリマー及びコポリマー、並びにそのようなコンジュゲートされたジエンの、それらと共重合可能なエチレン系基含有モノマーのコポリマー、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、2-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アリル置換されたアクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル(either)、 α -メチレンカルボン酸並びにそれらのエステル及びアミド、例えばアクリル酸アミド及びジアルキルアクリル酸アミド。同じくここでの使用に適しているのは、エチレンと、他の高次 α オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、及び1-ペンテンなどとのコポリマーである。他のポリマーは、米国特許出願公開第2018/0282523号及び欧州特許第2423253B1号に説明されており、その開示は参照により本明細書に組み入れられる。他のポリマーは、シリコーンベースのエラストマー又はシリコーンドメインと炭化水素ドメインを有するハイブリッドシステムを含む。

10

【0248】

ゴム薬品

本明細書に開示された方法のいずれかにより調製された複合材料は、エラストマー及び充填剤からなることができ、すなわちゴム薬品は存在しない。或いは、充填剤及びエラストマーの添加において、複合材料は、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を含有することができる。或いは、複合材料は、1種以上のゴム薬品を含むことができる。別の代替において、複合材料は、硬化剤含有組成物であることができる。

20

【0249】

典型的乾式混合プロセス（固体エラストマー及び乾燥充填剤）において、特定の添加物を添加することが必要であることが多く；典型的添加物は、分解防止剤、カップリング剤、及び充填剤のエラストマーへの分散を可能にする1種以上のゴム薬品を含む。ゴム薬品は、本明細書において定義されたように、以下の1以上を含む：加工助剤（ゴムの混合及び加工の容易さを提供する、例えば、様々な油分及び可塑剤、ワックス）、活性化剤（加硫プロセスを活性化する、例えば、酸化亜鉛及び脂肪酸）、促進剤（加硫プロセスを促進する、例えば、スルフェンアミド及びチアゾール）、加硫剤（又はゴムを架橋する硬化剤、例えば、硫黄、過酸化物）、並びに他のゴム添加物、例えば非限定的に、遅延剤、共物質(co-agents)、しゃく解剤、接着促進剤、粘着付与剤、樹脂、難燃剤、着色剤、及び発泡剤など。選択肢として、ゴム薬品は、加工助剤及び活性化剤を含むことができる。別の選択肢として、1種以上の他のゴム薬品は、酸化亜鉛、脂肪酸、脂肪酸の亜鉛塩、ワックス、促進剤、樹脂、及びプロセス油から選択される。

30

【0250】

典型的乾式混合プロセスにおいて、1種以上のゴム薬品（例えば加工助剤）は、充填剤の練込みを補助するために、混合サイクルにおいて早期に装填される。従って、ゴム薬品は、必須であることができ、それでもそれらは、充填剤とエラストマーの表面間の結合又は相互作用を妨害し、並びに加硫ゴム特性に負の影響を有し得る。湿潤充填剤の使用は、そのようなゴム薬品の非存在又は実質的非存在下で、充填剤が固体エラストマーに混合されることを可能にすることが、発見されている。いずれかの理論に結びつけられることを欲するものではないが、この液体は、固体ゴムへの充填剤の練込みを可能にし且つ改善するので、湿潤充填剤の存在は、混合サイクルの早期の、又は混合サイクルの任意の時点でのゴム薬品の必要性を排除すると考えられる。

40

【0251】

従って選択肢として、本方法は、固体エラストマー及び湿潤充填剤をミキサーに装填すること、並びに1以上の混合工程において、ゴム薬品の実質的非存在下、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で、固体エラストマー及び湿潤充填剤を混

50

合し、混合物を形成することを含む。任意にこのプロセスは、装填又は混合時に、すなわち1以上の混合工程の間に、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を添加することを更に含む。そのような分解防止剤（例えば抗酸化剤）及びカップリング剤の例は、本明細書に記載されている。

【0252】

このプロセスの選択肢において、混合工程の少なくとも1つ及び好ましくは1つの混合工程において、ミキサーは、120℃以上、例えば、少なくとも125℃以上、少なくとも130℃以上、少なくとも135℃以上、少なくとも140℃以上、少なくとも145℃以上、又は少なくとも150℃以上の指定された温度に到達する。この指定された温度は、混合キャビティ内で、温度測定デバイスにより測定することができる。ミキサーの指定された温度は、混合段階時に到達される混合物又は複合材料の最高温度（これは、複合材料をミキサーから除去し、及び熱電対もしくは他の温度測定デバイスを複合材料へ挿入することにより、決定することができる）と同じであるか、或いは最高温度と30度以下、又は20度以下、又は10度以下（もしくは5度以下もしくは3度以下もしくは2度以下）だけ異なることができる。この混合方法において、選択肢として、ミキサーが、120℃以上の温度に到達した時点で、1種以上のゴム薬品が、ミキサーへ添加されることができる。他の実施態様において、指定された温度は、120℃～190℃、125℃～190℃、130℃～190℃、135℃～190℃、140℃～190℃、145℃～190℃、150℃～190℃、120℃～180℃、125℃～180℃、130℃～180℃、135℃～180℃、140℃～180℃、145℃～180℃、150℃～180℃、120℃～170℃、125℃～170℃、130℃～170℃、135℃～170℃、140℃～170℃、145℃～170℃、150℃～170℃などの範囲であることができる。1種以上のゴム薬品は、120℃以上の指定された温度で添加されることができる；この時点で、充填剤は、エラストマーへ分配及び練込まれ、並びにゴム薬品の添加は、充填剤とエラストマーの間の相互作用を妨害するとは予想されない。

【0253】

このプロセス選択肢において、装填工程及び1以上の混合工程は、ミキサーが指定された温度に達する前に、1種以上のゴム薬品の非存在もしくは実質的非存在下で実行される。本明細書において規定される「実質的非存在」は、装填工程及び1以上の混合工程が、複合材料、例えば硬化された複合材料から調製された加硫ゴムにより最終的に提供されるゴム薬品の総量の10重量%未満の量の1種以上のゴム薬品の存在下で実行され得るプロセス、或いは装填工程及び1以上の混合工程が、複合材料中の最終的ゴム薬品の総量の5%未満又は1重量%未満の量の1種以上のゴム薬品の存在下で実行され得るプロセスを指す。複合材料中にゴム薬品を含むことは任意であるので、1種以上のゴム薬品の「実質的非存在」を決定する好適な測定は、例えば複合材料の硬化後、複合材料から調製された加硫ゴム中の目標とされた量を決定することである。従って、1種以上のゴム薬品の名目量が、該装填又は混合時に添加されてよいが、これは充填剤－エラストマー相互作用を妨害するのに十分な量ではない。「実質的非存在」の更なる例として、装填及び混合は、得られる加硫ゴムを基に、5 phr以下の、4 phr以下の、3 phr以下の、2 phr以下の、1 phr以下の、又は0.5 phr以下の、0.2 phr以下の、0.1 phr以下の量もしくは負荷量の1種以上のゴム薬品の存在下で実行され得る。選択肢として、1種以上のゴム薬品は、工程（d）において送出された複合材料には存在しない（0 phr）。

【0254】

ミキサーから送出される際の複合材料は、10%を超えない充填剤収量損失で、少なくとも1 phr、例えば、少なくとも20 phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する。このプロセスにより、送出される際の複合材料は、例えば混合開始時に存在してよい任意の分解防止剤以外は、1種以上のゴム薬品は、非存在もしくは実質的非存在下である。或いは送出される際の複合材料は、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を含むことができ、これらは装填又は混合時のいずれかの時点で添加され得る。或いは、例えば1以上の分解防止剤が混合プロセスの開始時に添

加されない場合、送出される際の複合材料は、任意のゴム薬品を含んでもよく又は実質的に非存在であってよい。言い換えると選択肢として、混合物は、固体エラストマー及び湿潤充填剤から本質的になるか又はなる。別の選択肢として、この混合物は、固体エラストマー、湿潤充填剤、及び少なくとも1種の分解防止剤からなるか又は本質的になる。別の選択肢として、この混合物は、固体エラストマー、湿潤充填剤、少なくとも1種の分解防止剤、及びカップリング剤からなるか又は本質的になる。

【0255】

本明細書に開示された実施態様のいずれかにおいて、選択肢として、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の混合を開始した後及び送出工程前に、本方法は、少なくとも1種の分解防止剤が固体エラストマー及び湿潤充填剤と混合されるように、少なくとも1種の分解防止剤をミキサーへ添加することを、更に含むことができる。分解防止剤（複数可）の任意の添加は、送出工程の前のいずれかの時点で起こり得る。例えば、分解防止剤（複数可）の添加は、複合材料が形成され且つ10wt%以下の、又は5wt%以下の液体含量を有する前に、起こり得る。導入することができる分解防止剤の例は、N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（6PPD）であり、その他は本明細書の他のセクションにおいて説明されている。分解防止剤は、形成される複合材料の重量を基に、0%~5%、0.5%~5%、1%~5%、0%~3%、0.5%~3%、1%~3%、0%~2%、0.5%~2%、又は1%~2%の範囲の量で導入されることができる。装填工程又は混合工程時に添加される分解防止剤は、混合時のエラストマー分解の防止を補助してよいが；しかし、混合物中の液体の存在のために、エラストマーの分解速度は、乾式混合プロセスと比べより低く、且つ分解防止剤の添加は遅延され得る。

【0256】

少なくとも1種の添加物は、本明細書記載の混合方法時に含まれることができるか、又は複合材料が形成された後に含まれることができる。少なくとも1種の添加物は、硬化剤パッケージ又は少なくとも1種の硬化剤を含むことができる。加硫可能な複合材料を作製するために、添加される硬化剤パッケージは、架橋剤、及び任意の活性化剤及び促進剤を含むことができる。硫黄が架橋剤として使用される場合、典型的活性化剤は、酸化亜鉛及び／又はステアリン酸を含み、並びに典型的促進剤は、スルフェンアミド、例えばN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（TBBS）及びN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）を含む。ゴム加工において使用される他の硬化剤は、過酸化物、ウレタンクロスリンカー、金属酸化物、アセトキシシラン化合物、フェノール系樹脂などである。硫黄ベースのシステム及び他の架橋システムのための追加の好適な成分は、当業者には周知である。

【0257】

他のゴム薬品は、抗酸化剤、加工助剤、エキステンダー油、ワックス、様々な樹脂、カップリング剤、及び追加の分解防止剤を含む。抗酸化剤は、N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（6PPD）及びWO2012/037244に列挙されたものを含み、この開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【0258】

選択肢として、ゴム薬品は、機械的ミキサー内で複合材料と一緒にすることができる。具体的には、充填剤（これはミキサーにおいて使用される充填剤と同じ又は異なってよく；例証的充填剤は、シリカ、カーボンプラック、及び／又は酸化亜鉛を含む）、他のエラストマー、他のもしくは追加のマスターバッチ、分解防止剤（例えば抗酸化剤）、カップリング剤、可塑剤、加工助剤（例えばステアリン酸、これは硬化剤、液体ポリマー、油分、ワックスなどとしても使用することができる）、樹脂、難燃剤、エキステンダー油、及び／又は滑沢剤などの添加物、並びにそれらのいずれかの混合物は、機械的ミキサーにおいて添加され得る。追加のエラストマーは、複合材料と一緒にされ、エラストマー配合物を生成する。好適なエラストマーは、先に説明された混合プロセスにおいて利用されるエラストマーのいずれかを含む。例証的エラストマーは、ゴム、1,3-ブタジエン、スチ

レン、イソブレン、イソブチレン、2,3-ジアルキル-1,3-ブタジエン（ここでアルキルは、メチル、エチル、プロピルなどである）、アクリロニトリル、エチレン、プロピレンのポリマー（例えばホモポリマー、コポリマー及び／又はターポリマー）などを含むが、これらに限定されるものではない。分解防止剤（分解阻害剤の例）は、アミン型分解防止剤、フェノール型分解防止剤、イミダゾール型分解防止剤、カルバメートの金属塩、パラフェニレンジアミン（複数可）及び／又はジヒドロトリメチルキノリン（複数可）、重合されたキニーネ分解防止剤、及び／又はワックス及び／又はエラストマー配合表で使用される他の分解防止剤であることができる。具体例は、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（6-PPD、例えば、Sumitomo Chemical社から入手可能なANTIGENE 6C、及びOuchi Shinko Chemical Industrial社から入手可能なNOCLAC 6C）、Seiko Chemical社からの"Ozonon" 6C、重合された1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン(TMQ、例えばR. T. Vanderbiltから入手可能なAgerite Resin D)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(Vanderbilt Chemicals LLCからVanox PCとして入手可能)、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、及びブチルヒドロキシアニソール(BHA)などを含むが、これらに限定されるものではない。他の代表的分解防止剤は、例えば、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、及び例えばThe Vanderbilt Rubber Handbook (1978)、344-346頁に明らかにされたものなどの他のものであってよい。

【0259】

ミキサー

内部ミキサーの特定の型は、Banburyミキサー又はBrabenderミキサーであり、それらのいずれも、本明細書記載の複合材料を形成する方法において使用することができる。内部ミキサーは、接線式内部ミキサーであることができる。内部ミキサーは、嚙合式内部ミキサーであることができる。他のミキサーは、混練型内部ミキサーを含む。Farrel-Pomini、Harburg Freudenberger Maschinenbau社(HF)、Kobelco、又はPelmar Engineering社から市販されている内部ミキサーを、使用することができる。ローター内のスチーム又は水又は他の液体の内部回路を使用するための選択肢以外に、加えて又は代わりに、内部ミキサーは、そこで混合される成分の温度を制御するために、混合チャンバーの1つの領域もしくは部品又は2つ以上の領域もしくは部品上に、冷却又は加熱ジャケットを有することができる。これは、ミキサーの壁又は壁の一部に、1以上の加熱／冷却ゾーンを作り出すことができる。ミキサーは、一段階ミキサー又は多段階ミキサー（例えば、二段階又はそれ以上）であることができる。利用することができるミキサー及びデザインの例は、欧州特許第2423253B1号及び米国特許第7,556,419号に説明されており、これらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。

【0260】

別の選択肢として、ミキサーは、連続ミキサーであることができる。例えば、固体エラストマー及び湿潤充填剤は、その開示が引用により本明細書中に組み込まれている、米国特許第9,855,686B2号に説明されたものなど、1以上の連続内部ミキサー、二軸スクリュウ押出機、単軸スクリュウ押出機、又はロールミルを使用することにより、機械的に作業されてよい。好適な混練デバイス及び素練りデバイスは、周知であり、且つ市販されており、これは例えば、Unimix連続ミキサー及びFarrel Pomini社(アンソニア、コネチカット州)からのMVX(Mixing, Venting, extruding)機器、FCM(商標)Farrel連続ミキサー、Pomini社からのロング連続ミキサー、Pomini連続ミキサー、双ローター同回転嚙合式押出機、双ローター逆回転非嚙合式押出機、連続配合式押出機、Kobe Steel社により製造された二軸練磨押出機、及びKobe連続ミキサーを含む。1以上の本明細書に開示された実施態様での使用に適した代替りの素練り装置は、当業者には熟知されているであろう。

【0261】

混合は、少なくとも1個のローターを有するミキサー（複数可）で実行され、並びにミキサーは、以下の1つ以上であることができる：混練機、ロールミル、スクリュウ押出機

、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、連続コンパウンダー、及び／又は二軸スクリュウ押出機。

【0262】

混合は、少なくとも1個のローターを有するミキサー（複数可）で実行され、並びにミキサーは、二翼式ローター、四翼式ローター、六翼式ローター、八翼式ローター、及び／又は1以上のスクリュウローターを有することができる。

【0263】

後処理工程

送出される複合材料は、1以上の後処理工程に供されることができる。後処理は、任意の混合工程の後実行されることができる。多段階混合に関して、後処理は、第一段階後及び／又は第二段階後などに実行されることができる。複合材料は、後処理され、乾燥、均質化、押出、圧延、練磨などされた複合材料を提供する。1以上の後処理工程は、造形もしくは形成することができるか、又は改善された取扱いを可能にするが、好ましくは充填剤を実質的に分散することはない。例えば1以上の後処理工程は、最大でも少量のエネルギー、例えば300 kJ/kg 複合材料未満、200 kJ/kg 複合材料未満、100 kJ/kg 複合材料未満、又は50 kJ/kg 複合材料未満を付与することができる。例えば1以上の後処理工程は、複合材料の著しい温度上昇を生じない（低エネルギーの投入の結果として）。

【0264】

選択肢として、送出された複合材料の液体含量は、送出された際に、10重量%又はそれよりも少ない（例えば5重量%又はそれよりも少ない）であることができ、並びにこの液体含量は、ミキサーから送出される際の液体含量よりも低い複合材料の所望の液体含量を達成するように、更なる混合工程（複数可）、配合工程（複数可）、乾燥機、もしくは熱の適用、又は混合物から水分もしくは液体を除去する他の手段の使用など、1以上追加の液体（例えば水）の除去工程により、更に減少されることができる。概して後処理工程は、複合材料の総重量を基に、残存する液相の1wt%～約50wt%、例えば1wt%～約10wt%を除去するために、複合材料を圧縮することを含むことができる。

【0265】

本明細書に開示された複合材料を製造する任意の方法において、この方法は複合材料の形成後、以下の工程の1以上を更に含むことができる：

- － 1以上の保持工程；
- － 複合材料を更に乾燥し、乾燥された複合材料を得るために使用することができる、1以上の乾燥工程；
- － 1以上の押出工程；
- － 1以上の圧延工程；
- － 練磨された複合材料を得るための、1以上の練磨工程；
- － 1以上の造粒工程；
- － 1以上の切断工程；
- － 掻き出された(bailed)生成物又は混合物を得るための、1以上の掻き出し工程；
- － 掻き出された混合物又は生成物はばらばらにされ、造粒された混合物を形成することができる；及び／又は
- － 1以上の混合又は配合工程；及び／又は
- － 1以上のシート出し工程。

【0266】

この1以上の加工工程は、1以上の内部ミキサー、混練機、ロールミル、スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、連続コンパウンダー、及び／又はローラーダイが取り付けられた（例えば二軸スクリュウシーター）もしくは固定刃が取り付けられた二軸スクリュウ送出式押出機により達成されることができる。

【0267】

更なる例として、複合材料の形成後、以下の順番で工程を行うことができ、各工程は、

10

20

30

40

50

任意の回数繰り返されることができる（同じ又は異なる状況において）：

- －更なる弾性を発達させるための、1以上の保持工程；
- －1以上の冷却工程；
- －更に乾燥された複合材料を得るために、更に複合材料を乾燥すること；
- －配合された混合物を得るために、複合材料を混合又は配合すること；
- －練磨された混合物を得るために、配合された混合物を練磨すること（例えばロール練り）；
- －練磨された混合物を造粒すること；
- －掻き出しされた混合物を得るために、造粒後混合物を任意に掻き出すこと；
- －掻き出しされた混合物を任意にばらばらにし、且つ混合すること。

10

【0268】

選択肢として、複合材料は、オープンミルにおいて更に加工され得る。複合材料は、長い押出品として、連続コンパウンダー又は押出機から送出されることができ、並びにオープンミルへ侵入する前に、より短い長さに切断されてよい。複合材料は任意に、コンベヤによりオープンミルに供給される。コンベヤは、連続コンパウンダーからオープンミルへ複合材料を輸送するためのコンベヤベルト、導管、パイプ、又は他の好適な手段であってよい。オープンミルは、オープンミルの強化された操作を提供するために、任意に加熱又は冷却されてよいローラー対を備えることができる。オープンミルの他の操作パラメータは、ロール間のギャップ距離、バンク高さ、すなわちロール間及びその頂点上のギャップ内の材料の貯留、並びに各ロールの速度を含むことができる。各ロールの速度及び各ロールを冷却するために使用される液体の温度は、各ロールについて独立して制御されてよい。ギャップ距離は、約3mm～約10mm又は約6mm～約8mmであってよい。ロール速度は、約15rpm～約70rpmであってよく、並びにローラーは、ミルの入口側に対して互いに向かうように回転してよい。摩擦比は、収集ローラー、例えばその上に素練りされた生成物が収集されているローラーの速度のバックローラーの速度に対する比であるが、これは約0.9～約1.1であってよい。ローラーの冷却に利用される液体は、約35℃～約90℃、例えば約45℃～約60℃、約55℃～約75℃、又は約70℃～約80℃であってよい。所望のレベルの素練り及び素練りされた生成物の乾燥保存を提供するためのオープンミルの操作を制御することに加え、オープンミルの排出物は、平滑シートとして収集ローラー上に収集されることが望ましい。ミル内の複合材料の滞留時間は、

20

30

【0269】

当業者は、様々な組合せのデバイスが利用されてよいことを認めるであろう。どのデバイスが使用されるかに応じて、材料へ作業の量及び／又は更なる乾燥保存の量をもたらすために、先に説明されたものとは異なる条件下でそれら进行操作することが望ましい。加えて、2つ以上の特定の種類のデバイス、例えばオープンミル又は内部ミキサーを、連続して利用すること、又は2回以上所定のデバイスを通して素練りされた生成物が通過することは、望ましいであろう。例えば、複合材料は、2又は3又はそれよりも多い回数オープンミルを通過するか、或いは2又は3又はそれよりも多いオープンミルを連続して通過してよい。後者の場合、各オープンミルを、例えば、速度、温度、異なる（例えばより高い）エネルギー投入など異なる操作条件下で操作することが望ましい。複合材料は、内部ミキサー内で混合された後、1、2又は3個のオープンミルを通過することができる。

40

【0270】

配合

加えて又は代わりに、この複合材料は、1以上の分解防止剤、ゴム薬品、及び／又は硬化剤と配合され、並びに加硫処理され、加硫ゴムを形成することができる。そのような加硫処理されたコンパウンドは、非限定的に例えばタイヤにおける改善されたヒステリシス、耐摩耗性及び／又は転がり抵抗など、或いは改善された機械的強度及び／又は引張強度

50

、或いは改善された $\tan \delta$ 及び／又は改善された引張応力比などの、1以上の改善されたゴム特性など、1以上の改善された特性を有することができる。

【0271】

例として、配合工程（これは最初の混合工程であることもできる）において、硫黄又は他の架橋剤及び促進剤を除く、硬化剤パッケージの成分は、混合装置内で正味の複合材料と組合せられる（非硬化剤、例えばゴム薬品及び／又は分解防止剤は、予備混合されることが多く、集散的に「スモールズ(smalls)」と称される）。最も一般的な混合装置は、内部ミキサー、例えばBanbury又はBrabenderミキサーなどであるが、連続ミキサー（例えば押出機）などの他のミキサーも利用されてよい。その後配合工程において、例えば硫黄などの架橋剤、及び促進剤（必要ならば）（集散的に硬化剤と称される）が添加される。この配合工程は、混合工程と同じ型の装置において実行されることが多いが、異なる型のミキサーもしくは押出機上又はロールミル上で実行されてよい。当業者は、一旦硬化剤が添加されたならば、加硫処理は、架橋剤に適切な活性化条件が達成された時点で、始まることを認めるであろう。従って、硫黄が使用される場合、混合時の温度は、硬化温度を実質的に下回るように維持されることが好ましい。

【0272】

一選択肢として、本明細書に開示された任意の複合材料を調製する方法は、複合材料の形成プロセスの遅い段階で任意のゴム薬品を添加すること、又は複合材料の形成プロセスの任意の時点でのゴム薬品の添加を回避することに関与している。後者の選択肢に関して、ゴム薬品は、配合段階で複合材料に添加されることができる。例えば、ゴム薬品は、複合材料の温度が、120℃以上、例えば130℃以上、もしくは140℃以上に達した後に添加されることができる。或いは、ゴム薬品は、1以上の配合工程において添加されるか、又は複合材料が、複合材料を形成する最初の混合工程（複数可）から排出された後に添加されることができる。この選択肢に関して、最初の混合工程（複数可）での早すぎるゴム薬品の添加は、ゴムと充填剤の間の接触の程度の悪化により妨害する可能性があり、並びに次に複合材料中の全般的に良くない充填剤分散及び／又は少ないゴム－充填剤相互作用に繋がり得る。例えば、一部のシナリオにおいて、複合材料の温度が120℃以上（例えば130℃以上もしくは140℃以上）に達した後のゴム薬品の添加時、又は1以上の配合工程時のゴム薬品の添加時と比べ、混合プロセスでの早すぎるゴム薬品の添加は、より低い引張特性、例えばより低い引張応力比（M300/M100）、及び悪い充填剤分散を示す加硫ゴムに繋がる。特定の場合、添加が早すぎる場合の、そのような望ましくないゴム薬品の作用は、エラストマーが、例えば天然ゴムであるか、又はエラストマーが天然ゴムを含有する場合に認められる。

【0273】

組成物及び加硫処理

伝統的に、充填剤材料の負荷量、表面積、構造を増大することにより、エラストマー複合材料における補強（例えば剛性）を増大することができる。複合材料の最終的機械的特性はまた、複合材料中どのように粒子が分散され且つ配置されるかによっても決定され得る。本プロセスにより調製された複合材料及び結果として起こる加硫ゴムについて実施される試験において、特定の分散状態は、得られる加硫ゴムの望ましい機械的特性を達成したことが発見された。

【0274】

複合材料及び加硫ゴムの両方に関するエラストマーネットワーク中の充填剤分布及び分散の程度（「分散状態」又は「分散の状態」又はマクロ分散）は、複合材料のミクロトーム切片（例えば厚さ2µm以下の、例えば0.5µm～2µm、0.5µm～1.5µm、約1µm）の透過モードでの光学顕微鏡により試験されることができる。ミクロトーム切片の光学画像（透過モード）は典型的には、暗被写体(dark objects)で埋められた(populated)光バックグラウンドを示し、各被写体は、カーボンブラック凝集物の収集の結果である。画像は、二次元空間において視認されるので、各暗被写体は、「粒子」の種類に例えることができる面積をカバーしている。（マクロ分散に関して、用語「粒子」は、カ

ーボンブラック凝集物の被覆面積を表すことが意図され、並びに単独のカーボンブラック凝塊を形成する「一次粒子」とは区別される。この凝塊は、 $0.1\ \mu\text{m}$ の桁のスケールの寸法を有し、これは光学顕微鏡の解像度を下回る）。この粒子「直径」は本明細書において、充填剤の「面積相当直径」と定義され、並びに典型的にはミクロンサイズの範囲である。従って、その分散状態は、粒子の被覆面積、又は特定のサイズを有する単位面積当たりの粒子の数のいずれかの、粒子サイズ分布の形により示される。

【0275】

複合材料に関して、エラストマー中の充填剤の分布及び分散の状態はまた、ミクロン及びミクロン下レベル（「マイクロ分散」）でも評価されることができ、並びにゴム試験機（RPA）により測定されたものなど、レオロジー特性により明示することができる。

10

【0276】

RPAは、材料を歪掃引に供することにより、本明細書記載の複合材料などの、エラストマー材料のレオロジー特性を分析するツールである。歪掃引試験は、材料を一連の歪振幅に適用し、且つマイクロ分散の測定値であると考えられる「ペイン効果」として公知の挙動を観察する。そのような効果を評価する1つの方式は、低い歪及び高い歪で、動的貯蔵弾性率 G' を測定することであり、その比は、「ペイン比」と定義される。ペイン効果はまた、ゴム薬品添加及びゴム分子量により影響を受けることができる。

【0277】

本プロセスにより調製される複合材料は、乾式混合法（乾燥充填剤及び乾燥エラストマー）から調製される複合材料と比較することができる。そうすることにより、明白なレオロジー挙動が確定され得る。 50% 歪振幅で測定された G' 又は G'' （ 50% ）により決定された、同様の補強のレベルで、乾式混合法又は比較のための湿式混合プロセス（例えば、湿潤充填剤を固体エラストマーと組合比較のためのプロセス）と比べ、本明細書に開示された任意の方法は、より低いペイン効果を有する複合材料を達成することができる。より低いペイン効果は、タイヤの転がり抵抗などの、最終製品における望ましい特性を示すことがわかっている。一方で、同様のレベルのペイン効果で、本明細書に開示された任意の方法は、乾式混合法、或いは湿潤充填剤及び固体エラストマーが組合せられる比較のための湿式混合プロセスにより達成されるものよりも、より高い補強、 G' （ 50% ）を伴う複合材料を提供することができる。

20

【0278】

本プロセスにより調製された複合材料により、以下の関係又は式が達成されることが発見された：

30

$$\text{ペイン比} \leq 0.1 * G' @ 50\% - y$$

（式中、ペイン比は、 $G' (0.1\%) / G' (200\%)$ であり、 $G' (0.1\%)$ は、 0.1% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G' (200\%)$ は、 200% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G' (50\%)$ は、 50% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、これらの動的貯蔵弾性率は、 100°C で、周波数 1 Hz で測定され、並びに y は、 $7 \sim 10$ の範囲の数である）。

【0279】

この関係は、乾式混合法又は比較のための湿式混合プロセスにより作製された複合材料により達成されない。

40

【0280】

更に、複合材料マクロ分散は、先に考察したように、ミクロトーム切片の光学顕微鏡により評価することができる。粒子サイズ分布、重みつき面積、及び $2\ \mu\text{m}$ よりも大きい充填剤粒子の面積率（％）などの、マクロ分散の指標を得ることができる。本明細書に開示された任意の方法により、複合材料は、総面積と比べ、小さい数の大型粒子が存在するように作製されることができ、このことはエラストマー中の、カーボンブラックなどの充填剤の分布を特徴づける。選択肢として、分散状態は、分布中の「 d_{90} 」粒子サイズにより示すことができる。選択肢として、分散状態は、「粒子 $> 2\ \mu\text{m}$ の面積寄与率（％）」により測定することができる。粒子からの面積寄与は、画像面積について報告することが

50

できる。画像の総画像面積 (μm^2) は、ピクセル数及び画像解像度から決定することができる。画像は、各々ピクセル数で報告された、幅と高さの寸法を有することができ、並びに対応する面積は、(ピクセル)²として報告することができる。面積に関して、解像度は、($\mu\text{m}/\text{ピクセル}$)²として報告することができる。画像面積は、以下の積である：
(面積) * (解像度)。

【0281】

特定の実施態様において、充填剤は、下記式に従うエラストマー中の分散の状態を有する：

$$A \leq 1.25 * B + x$$

(式中：

A は、複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径 (μm) の d_{90} であり、及び

B は、[面積相当直径 $\geq 2 \mu\text{m}$ を有する粒子の総面積] / [総画像面積] $\times 100\%$ であり、ここで $B \geq 1\%$ であり、

A 及び B は、ミクロトーム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定され、並びに

x は、15 ~ 20 の範囲の数字である)。

【0282】

別に言及したように、本プロセスにより作製された複合材料中の非分散粒子の 90% (d_{90}) は、 $1.25 B + x$ 未満の面積相当直径を有することができる。この関係により、本複合材料は、ドライミックス及び比較のための湿式混合法により調製された複合材料と比べ、少ない数の大型粒子により特徴付けられる分散状態を有することができる。

【0283】

特定の実施態様は、(A) 乾燥充填剤及び固体エラストマーを組合せる先行する方法により作製された複合材料よりもより良いマイクロ分散特性、並びに (b) 液体マスターバッチ及び比較のための湿式混合プロセス (湿潤充填剤及び固体エラストマーの組合せ) とは明らかに異なるマクロ分散特性：を有する複合材料を提供する。別に言及したように、本明細書に開示された複合材料の少なくとも一部のマイクロ分散及びマクロ分散の特性又は痕跡の組合せは、独特であり、且つ先行する複合材料では見られない。

【0284】

様々な複合材料が、本明細書に開示された 1 以上の方法から作製され得る。例えば、本明細書に開示された特定の複合材料は、エラストマーを含有し、これは少なくとも 50% (重量で) の天然ゴムを含む又は含有することができる。更にこの複合材料は、天然ゴム中に分散された (又はエラストマー中に分散された) 充填剤を含む。充填剤は、カーボンブラックを含有又は含むことができる。

【0285】

従って、以下の特性を有する複合材料が、本明細書に開示される：

(a) 充填剤は、式 (1) に従う天然ゴム中に分散される：

$$A \leq 1.25 * B + x \quad (1)$$

(式中：

A は、複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径 (μm) の d_{90} であり、及び

B は、[面積相当直径 $\geq 2 \mu\text{m}$ を有する粒子の総面積] / [総画像面積] $\times 100\%$ であり、ここで $B \geq 1\%$ であり、

A 及び B は、ミクロトーム切片の光学顕微鏡により決定され、並びに

x は、15 ~ 20 の範囲の数字である)；並びに

(b) 複合材料は、式 (2) に従う特性を有する：

$$G' (0.1\%) / G' (200\%) \leq 0.1 * G' (50\%) - y \quad (2)$$

(式中、 $G' (0.1\%)$ は、0.1% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G' (200\%)$ は、200% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G' (50\%)$ は、50% 歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、動的貯蔵弾性率は、周波数 1 Hz、100°C で測定され、並びに y は、7 ~ 10 の範囲の数字である)。

【0286】

このカーボンブラックは、本明細書において先に説明されたカーボンブラックであることができる。

【0287】

上記式中の変数 x 及び y は、整数又は小数であることができる（例えば、 x は、15、16、17、18、19もしくは20、又は15.1、15.2、15.3、及び x に関するそのようなものであることができ、並びに y は、7、8、9、もしくは10、又は7.1、7.2、7.3、及び y に関するそのようなものであることができる）。

【0288】

選択肢として、複合材料中に存在するカーボンブラックは、少なくとも $60\text{ m}^2/\text{g}$ の STSA、例えば $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ 又は $70\text{ m}^2/\text{g} \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $80\text{ m}^2/\text{g} \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $90\text{ m}^2/\text{g} \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ 、又は $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ などの範囲の STSA を有することができる。

10

【0289】

選択肢として、複合材料中に存在するカーボンブラックは、少なくとも $75\text{ mL}/100\text{ g}$ の COAN、例えば $75\text{ mL}/100\text{ g} \sim 150\text{ mL}/100\text{ g}$ 、 $85\text{ mL}/100\text{ g} \sim 150\text{ mL}/100\text{ g}$ 、 $95\text{ mL}/100\text{ g} \sim 150\text{ mL}/100\text{ g}$ 又は $105\text{ mL}/100\text{ g} \sim 150\text{ mL}/100\text{ g}$ を有することができる。

【0290】

選択肢として、複合材料は、 60 phr 以下のカーボンブラック負荷量、例えば 50 phr 以下の、もしくは 40 phr 以下の、もしくは 30 phr 以下の、もしくは 20 phr 以下の、又は $1\text{ phr} \sim 60\text{ phr}$ もしくは $5\text{ phr} \sim 60\text{ phr}$ 、もしくは $10\text{ phr} \sim 60\text{ phr}$ を有することができる。

20

【0291】

選択肢として、複合材料中に存在するカーボンブラックは、1～1.2の範囲の BET/STSA 比、例えば 1～1.15、1～1.1、又は 1～1.05 の BET/STSA 比を有することができる。

【0292】

選択肢として、複合材料中の総充填剤に関して、このカーボンブラックは、充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%の量、例えば充填剤の総重量に対し少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、少なくとも99%、又は100重量%、例えば50%～100%又は60%～95重量%で含有することができる。カーボンブラックは、単に充填剤であることができるか、又は重量で主要な充填剤であることができる。

30

【0293】

選択肢として、充填剤の大部分はカーボンブラックであるが、複合材料は、充填剤がカーボンブラック及びシリカの配合物、例えば90wt%以上のカーボンブラック及び10%以下のシリカの配合物で構成される場合に存在するシリカを有することができる。

【0294】

選択肢として、エラストマーは、エラストマーの総重量に対し、少なくとも50重量%の天然ゴムを含有する。この量は、少なくとも75wt%、少なくとも90wt%、少なくとも95wt%又は100wt%の天然ゴムであることができる。この選択肢は、充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%の量で構成されるカーボンブラックと組合せられることができる。

40

【0295】

同じく、本明細書に開示された複合材料から調製された加硫ゴムも、本明細書に開示される。加硫ゴムは、天然ゴム、例えば天然ゴムとポリブタジエンゴム及び/又はスチレン-ブタジエンゴムの配合物などであるか又はこれを含むエラストマー中に分散された充填剤（本明細書記載のような）を含有するか又は含むことができる。充填剤は、カーボンブラックを含有するか又は含む又はこれであることができる。このカーボンブラックは、本明細書において先に説明されたカーボンブラックであることができる。

50

【0296】

カーボンブラック含有する加硫処理されたゴム複合材料において、電気抵抗率測定結果を、マイクロ分散の状態を特徴付けるために使用することができる。電気抵抗率は、因子の中でもとりわけ、カーボンブラックの負荷量及びその比表面積及び構造に左右される。カーボンブラックマイクロ分散の特徴付けに電気抵抗率を適用するために、これは、カーボンブラック負荷量、粒子サイズ及び構造を考慮するパラメータ δ を介して規準化される。このパラメータは、充填されたゴムシステム中の凝塊の間の理論的平均間隔を表し、単分散の粒子サイズ及び完全な粒子のランダム分散を仮定している(M-J. Wang、S. Wolff及びE.H. Tan、Rubber Chemistry and Technology、1993、第66巻178頁)。

【0297】

加硫ゴムに関して、マクロ分散は、パラメータ v 、すなわちミクロトーム切片の光学顕微鏡により決定される少なくとも $4\mu\text{m}$ の面積相当直径を有する粒子の 1mm^2 当たりの数により確定される。先に考察したように、各「粒子」は、光学画像なかで視認された暗被写体の被覆面積により定義される。加硫処理された材料において、面積測定結果は、少数の非常に大きい非カーボンブラック実体、例えばZnOなどの他の配合成分により歪められ得る。従ってここでのアプローチは、非分散の総面積を規定するための面積よりもむしろ、粒子の数の使用（及び単独の大型粒子の寄与の除去）であり、実際は加硫処理された材料に関する特性属性を表すと考えられる。

【0298】

特定の実施態様は、充填剤として存在する少なくともカーボンブラックを有することができる加硫ゴムを提供し、並びにこのカーボンブラックは、少なくとも $60\text{m}^2/\text{g}$ のSTSA、及び $1\sim 1.2$ の範囲のBET/STSA比を有し；並びに、この加硫ゴムは、式(3)を満足する抵抗率及び分散特性を有する：

$$[\ln(R) - 3.8] / [0.28 * \delta] \geq 0.0004 * v + 0.9 \quad (3)$$

(式中：

R は、抵抗率($\text{ohm} \cdot \text{cm}$)であり；

$$\delta = (6000 \cdot [0.806 \cdot \phi^{-1/3} \beta^{-1/3} - 1] / \rho S) \times \beta^{1.43}$$

ここで：

ϕ = 複合材料中のカーボンブラックの体積分率、

S = カーボンブラックのBET表面積(m^2/g)、

ρ = カーボンブラック密度、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ と推定される

$\beta = \phi_{\text{eff}} / \phi$ 、

ϕ_{eff} は、以下から計算されたオクルードされたゴムを考慮した、カーボンブラックの有効体積分率であり： $\phi_{\text{eff}} = \phi [1 + (0.0181 * \text{COAN})] / 1.59$ 、ここでCOANは、ASTM D3493により決定されたカーボンブラックの圧縮油吸収量であり；並びに

$v \geq 65$ であり、ここで v は、ミクロトーム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定された、少なくとも $4\mu\text{m}$ の面積相当直径を有する粒子/ mm^2 の数値である)。

【0299】

この加硫ゴムに関して、カーボンブラックは、 $60\text{m}^2/\text{g} \sim 210\text{m}^2/\text{g}$ 、又は $60\text{m}^2/\text{g} \sim 190\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSAを有することができる。

【0300】

この加硫ゴムに関して、カーボンブラックは、少なくとも $75\text{mL}/100\text{g}$ のCOANを有することができる。

【0301】

この加硫ゴムに関して、加硫ゴムは、 60phr 以下のカーボンブラック負荷量を有することができる。

【0302】

この加硫ゴムに関して、充填剤は、充填剤の総重量に対し少なくとも 50 重量%、又は充填剤の総重量に対し少なくとも 90 重量%、又は充填剤の総重量に対し少なくとも 99

10

20

30

40

50

重量%の量で、カーボンブラックを含む又は含有することができる。充填剤は、カーボンブラックのみであることができるか、又は存在する重量で主要な充填剤であることができる。

【0303】

この加硫ゴムに関して、充填剤はまた、シリカも含むことができる。

【0304】

この加硫ゴムに関して、加硫ゴムは、1以上のエラストマー特性を有することができる。例えば、加硫ゴムは、ASTM D412により評価された場合、少なくとも5.9、例えば少なくとも6.0、少なくとも6.1、少なくとも6.2の引張応力比 $M300/M100$ を有することができ、ここで $M100$ 及び $M300$ は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す。

【0305】

或いは又は加えて、加硫ゴムは、0.22を超えない、例えば0.21を超えない、又は0.2を超えない、0.19を超えない、0.18を超えない、最大 $\tan \delta$ (60℃)を有することができる。

【0306】

また加硫ゴムを作製する方法も、本明細書に開示される。この方法は、少なくとも1種の硬化剤の存在下で、複合材料を少なくとも硬化する工程を含むことができる。硬化は、当該技術分野において公知のように、熱、圧力、又はこれら両方を適用することにより達成することができる。

【0307】

概して、本複合材料により作製された少なくとも50%のカーボンブラック（例えば少なくとも75%カーボンブラック、又は少なくとも90%カーボンブラック）を含有する加硫ゴムの抵抗率特性は、所定の充填剤、負荷量（例えば $\pm 5 \text{ wt} \%$ 、 $\pm 2 \text{ wt} \%$ ）、エラストマー型、及びコンパウンド配合表について、乾式混合プロセスにより作製された比較のための加硫ゴム（乾式混合された同等物）のものよりもより高いことはわかっている。そのような抵抗率特性は、抵抗率指数 $\ln(R)_{\text{index}}$ として表され、これは乾式混合された同等物の $\ln(R)$ 値と比較した、本明細書に開示された複合材料から調製された加硫ゴムの $\ln(R)$ 値の比である。

【0308】

100よりも大きい指標は、本加硫ゴムは、同様の組成の乾式混合された同等物よりも、より大きい電気抵抗率を有することを示している。例えば、本加硫ゴムは、少なくとも105、少なくとも110、又は少なくとも120である抵抗率指数を有し、これは乾式混合された同等物よりも少なくとも5%、少なくとも10%、及び少なくとも20%だけより大きい $\ln(R)$ を示している。或いは、本加硫ゴムは、105~170、110~170、120~170、又は130~170の範囲の抵抗率指数を有する。

【0309】

別の有用な測定基準は、ペイン差であり、これは0.1%歪みでの動的貯蔵弾性率(G')と200%歪みでの G' の差から計算され、すなわち $G'(0.1\%) - G'(200\%)$ である。

【0310】

本複合材料のペイン差は、乾式混合プロセスにより作製された対応する複合材料のペイン差に対し規準化され得る。この結果は、ペイン差分指数(Payne Diff Index)と称される。100より大きい指標は、この複合材料は、例えば同じ充填剤型（例えばカーボンブラック、シリカなど）、充填剤負荷量（例えば $\pm 5 \text{ wt} \%$ 、 $\pm 2 \text{ wt} \%$ ）、エラストマー型、及びコンパウンド配合表などで、乾式混合された同等物の対応する複合材料よりもより低いペイン差の値を有することを示す。ペイン差は、エラストマー中の充填剤ネットワークの状態の測定である。より低いペイン差分指数は、より良く分布され、充填剤粒子のより少ない接続されたネットワークを示す。そのような改善された分布は一般に、得られるゴムにおけるより少ない動的喪失（例えば $\tan \delta$ ）に有利であると考えられる。

10

20

30

40

50

【0311】

例えば、その中に充填剤が、充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%シリカを含有する（例えば充填剤は、少なくとも50wt%シリカ、少なくとも75wt%シリカ、又は少なくとも90wt%シリカである）本複合材料は、その乾式混合された同等物により作製された複合材料と比べ、改善されたレオロジー特性を示すことができる。従って、本方法により調製されたものなどの、ペイン差分指数少なくとも105、少なくとも110、少なくとも120、少なくとも130、少なくとも140、又は少なくとも150を有する複合材料が、本明細書に開示される。例えば、少なくとも140又は少なくとも150のペイン差分指数は、乾式混合された同等物（充填剤型、負荷量、エラストマー型、及びコンパウンド配合表）により調製された対応する複合材料と比べ、ペイン差の値が40%より低いか又は50%より低いことを表す。別の選択肢として、本複合材料は、105～180、110～160、120～160、又は130～160の範囲のペイン差分指数を有する。

10

【0312】

ペイン差は、本明細書に開示された方法により調製されるカーボンブラック及び天然ゴムを含有する複合材料についての測定基準であることもできる。例えば、以下の関係が認められる：

$$\text{ペイン差} \leq 13.5 * G' (50\%) - s$$

式中、ペイン差は、 $G' (0.1\%) - G' (200\%)$ であり、 $G' (0.1\%)$ は、0.1%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G' (200\%)$ は、200%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G' (50\%)$ は、50%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、これらの動的貯蔵弾性率は、周波数1Hz、100℃で測定され、並びに「s」は、1950～2100の範囲の数字である。

20

【0313】

この関係は、比較のための湿式混合及び乾式混合プロセスに勝る、ペイン差の改善を示し、これは次にそのような複合材料から作製された加硫ゴムの改善されたヒステリシス挙動へ貢献し得る。

【0314】

本複合材料（例えば、一段階又は多段階かにかかわらず、Tz、充填率、先端速度、連続、ゴム薬品添加の順番の選択の開示された混合条件下で、湿潤充填剤と固体エラストマーの間の本開示された任意のプロセスにより作製されたもの）から調製された加硫ゴムは、改善された特性を示すことができる。例えば本複合材料から調製された加硫ゴムは、固体エラストマー及び非湿潤充填剤の乾式混合により作製された複合材料（「ドライミックス複合材料」）、特に同じ組成を有するそれらのドライミックス複合材料（「ドライミックス同等物」）から調製された加硫ゴムに勝る改善された特性を有することができる。従ってこの比較は、ドライミックスと本混合プロセスの間で、同等の充填剤、エラストマー、充填剤負荷量（例えば±5wt%、±2wt%）、及びコンパウンド配合表、並びに任意に硬化添加物の間で行われる。これらの条件下で、加硫ゴムは、同じ組成を有するドライミックス複合材料から調製された加硫ゴムのtanδ値未満であるtanδ値を有する。加えて又は代わりに、この加硫ゴムは、同じ組成を有するドライミックス複合材料から調製された加硫ゴムの引張応力比よりもより大きい引張応力比M300/M100を有し、ここでM100及びM300は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す。

30

40

【0315】

特定の実施態様において、多混合工程又は多段階プロセスにより作製された複合材料から調製された加硫ゴムは、一混合工程又は一段階プロセスにより作製された複合材料から調製された加硫ゴムに勝る改善された特性を有する。前述のように、本明細書に開示されたような液体の10%以下の、又は5%以下の、又は他の低レベルの液体含量を有する一混合工程により本複合材料により作製された加硫ゴムは、ドライミックス複合材料に勝る改善された特性を有する。特定の場合において、これらの特性は、1以上の追加の混合工程又は段階により、更に改善されることができる。例えば、多段階（例えば二段階）又は

50

多工程（例えば二混合工程）プロセスにより調製された加硫ゴムは、例えば本明細書に開示された工程（c）において送出された混合物など、一段階又は一工程プロセスにより作製された複合材料から調製された加硫ゴムの $\tan \delta$ 値よりも低い $\tan \delta$ 値を有する。別の例において、多段階（例えば二段階）又は多工程（例えば二混合工程）により調製された加硫ゴムは、工程（c）において送出された混合物から調製された加硫ゴムの引張応力比よりも大きい引張応力比 $M300/M100$ を有し、ここで $M100$ 及び $M300$ は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す。充填剤がシリカである場合、この特定の場合において、ペイン差分指数は、多段階（例えば二段階）又は多工程（例えば二混合工程）プロセスにより調製された複合材料について、一段階又は一工程プロセスにより調製された複合材料と比べ、より低い。

10

【0316】

本明細書に開示された任意の方法において、任意の充填剤又は充填剤の組合せが可能であるが、特定の有益な特性（又はゴム特性）は、充填剤が、カーボンブラック（例えば補強用カーボンブラック）又はケイ素-処理カーボンブラックであるか又はこれを含む場合に、例えばカーボンブラックが、存在する単独の充填剤であるか、又は使用される主要な充填剤である場合（例えば、使用される全ての充填剤の50重量%より多く、例えば60wt%より多く、70wt%より多く、80wt%より多く、又は90wt%より多くがカーボンブラックである）に、達成することができる。例えば、有望な特性改善は、 $\tan \delta$ （例えば、 $\tan \delta 60^\circ\text{C}$ ）及び／又は各々300%及び100%の伸長での引張応力（ $M300$ 及び／又は $M100$ ）、並びに／又は引張応力比（ $M300/M100$ ）について得ることができる。

20

【0317】

充填剤及びエラストマーの特定の組合せも、特性改善を達成する上で効果的である。例えば、充填剤は、カーボンブラックであるか又はこれを含むことができ、並びにエラストマーは、天然ゴムであるか又はこれを含むことができる。例として、カーボンブラックは、40phr～65phrの範囲の負荷量、又は本明細書記載の量の他の負荷量で、天然ゴム中に分散されることができる。カーボンブラックは、 $60\text{m}^2/\text{g} \sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSA、及び／又は70mL/100g～115mL/100gの範囲のCOANを有することができる。充填剤は更にシリカを含むことができる。

【0318】

30

充填剤及びエラストマーの具体的組合せの別の例は、充填剤が、シリカであるか又はこれを含み、並びにエラストマーが、天然ゴムであるか又はこれを含むか、或いはエラストマーが、スチレン-ブタジエンゴムであるか又はこれを含むものである。スチレン-ブタジエンゴムは、油展されたスチレン-ブタジエンゴムであるか又はこれを含むことができる。シリカは、40phr～75phrの範囲の負荷量又は本明細書記載の他の負荷量の量で、天然ゴム又はスチレン-ブタジエンゴム中に分散されることができる。シリカは、 $80\text{m}^2/\text{g} \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のBET表面積を有することができる。

【0319】

充填剤及びエラストマーの具体的組合せの別の例は、充填剤が、ケイ素-処理カーボンブラックであるか又はこれを含み、並びにエラストマーが、天然ゴムであるか又はこれを含むものである。例として、ケイ素-処理カーボンブラックは、40phr～65phrの範囲の負荷量又は本明細書記載の他の負荷量の量で、天然ゴム中に分散される。ケイ素-処理カーボンブラックは、 $60\text{m}^2/\text{g} \sim 170\text{m}^2/\text{g}$ 、例えば $60\text{m}^2/\text{g} \sim 150\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のSTSA、並びに／又は70mL/100g～130mL/100g、例えば70mL/100g～125mL/100g、70mL/100g～120mL/100g、又は70mL/100g～115mL/100gの範囲のCOANを有することができる。

40

【0320】

また本明細書に開示された複合材料又は加硫ゴムから作製された又はこれらを含む製品も、本明細書において明らかにされる。

50

【0321】

この複合材料は、エラストマー又はゴム含有製品を製造するために使用されてよい。選択肢として、エラストマー複合材料は、例えば、空気式タイヤ並びに非空気式タイヤ又は中実タイヤにおいて、例としてキャップ及びベースを含むタイヤトレッド、アンダートレッド、インナーライナー、タイヤ側壁、タイヤカーカス、側壁インサート、タイヤのワイヤスキム、及び再生タイヤのためのクッションゴムなどを含む、タイヤの様々な部品に練込まれる加硫ゴムを形成するために使用されるか又は使用するために製造される。代わりに又は加えて、エラストマー複合材料（及び後続の加硫ゴム）は、ホース、シール、ガスケット、ウェザーストリップ、ワイパー、自動車部品、ライナー、パッド、ハウジング、ホイール及びトラック要素、空気式タイヤ並びに非空気式タイヤ又は中実タイヤにおいて、タイヤ側壁インサート、タイヤのワイヤスキム、及び再生タイヤのためのクッションゴムのために使用されてよい。代わりに又は加えて、エラストマー複合材料（及び後続の加硫ゴム）は、ホース、シール、ガスケット、防振製品、トラック、ブルドーザーなどのトラックプロペラ装置のためのトラックパッド、エンジンマウント、地震安定化装置、採掘装置、例えば篩、採掘装置用ライニング、コンベヤベルト、シュートライナー、スラリーポンプライナー、羽根車などの泥水ポンプ部品、バルブシート、バルブ本体、ピストンハブ、ピストン棒、プランジャー、スラリー混合用羽根車及びスラリーポンプ羽根車などの様々な用途の羽根車、粉碎ミルライナー、サイクロン及び液体サイクロン、伸縮継手、ポンプ（例えば、浚渫ポンプ及び船外機ポンプ）のためのライニングなどの船舶装置、ホース（例えば、浚渫ホース及び船外機ホース）、並びに他の船舶装置、船舶用、油用、航空宇宙用、及び他の用途用のシャフトシール、プロペラシャフト、例えばオイルサンド及び／又はタールサンドを運搬するための配管用ライニング、並びに耐摩耗及び／又は増強された動的特性が望ましい他の用途のために使用されてよい。更にこのエラストマー複合材料は、加硫処理されたエラストマー複合材料により、車両のためのローラー、カム、シャフト、パイプ、軸受筒、又は耐摩耗及び／又は増強された動的特性が望ましい他の用途のために使用されてよい。

10

20

【0322】

従って製品は、キャップ及びベースを含む車両タイヤトレッド、側壁、アンダートレッド、インナーライナー、ワイヤスキム部品、タイヤカーカス、エンジンマウント、軸受筒、コンベヤベルト、防振デバイス、ウェザーストリップ、ワイパー、自動車部品、シール、ガスケット、ホース、ライナー、パッド、ハウジング、及びホイール、又はトラック要素を含む。

30

【0323】

本開示に関して、任意の「選択肢」又は「任意の特長」は、他の任意の特長と組合せ可能である。本明細書の開示は、特定の例証された例に言及しており、これらの例は、例として提示されるが限定するものではないことは理解されるべきである。先の詳細な説明の意図は、例証的例を考察しているが、追加の開示により規定されるような発明の精神及び範囲内に収まる例の全ての修飾、代替及び同等物を対象としていると解釈されるべきである。

【0324】

この開示における全ての引用された参考文献の全内容は、本開示と矛盾しない程度に、引用により本明細書中に組み込まれている。

40

【0325】

本発明は、文章及び／又は段落において示されたように、先に説明された実施態様及び／又は以下の請求項の様々な特長の任意の組合せを含むことができる。本明細書において開示された特長の任意の組合せは、本発明の一部と考えられ、組合せ可能な特長により限定は意図されない。

【0326】

本発明の他の実施態様は、本明細書の考察及び本明細書に開示された発明の実践から、当業者には明らかであろう。本明細書及び例は、以下の請求項により指摘される本発明の

50

真の範囲及び精神、並びにそれらの同等物を伴う単なる例証として考えられることが意図される。

【実施例】

【0327】

例

これらの例は、エラストマー複合材料並びに様々なエラストマー及び充填剤からの対応する加硫ゴムの調製を説明する。

【0328】

全ての混合及び配合は、以下のミキサーの1つにおいて実行された：BR-1600 Banbury (登録商標)ミキサー(“BR1600”；製造業者：Farrel)、BB2接線式ミキサー(“BB2”、Kob 10 elco Kobe Steel Group)、BB-16接線式ミキサー(“BB-16”；Kobelco Kobe Steel Group)、BB-72接線式ミキサー(“BB-72”；Kobelco Kobe Steel Group)、並びに#7及び#15ローターを装備したFCM(商標)-6 Farrel連続ミキサー(“FCM”；Farrel-Pomini)。BR1600ミキサーは、2個の2翼式接線式ローター(2WL)により操作され、容量1.6 Lを提供する。BB2ミキサーは、2個の4翼式接線式ローターにより操作され、容量1.5 Lを供した。BB-16ミキサーは、以下の型から選択された2個の接線式ローターにより操作された：6WI6翼式(“6W”)、4WH4翼式(“4WH”)、4WN4翼式(“4WN”)、及び2翼式2S(“2W”)。これらのローターは、各々、以下のミキサー容量を提供する：14.4 L、16.0 L、16.2 L、及び17.7 L。BB-72ミキサーは、2個の4WNローターにより操作され、ミキサー容量66.2 Lを提供する。バッチミキサーに関して、ラム圧は、ラムピストンに力を供給する液体の圧力として規定される。

20

【0329】

送出された複合材料中の含水量は、水分バランス(モデル：HE53、製造業者：Mettler、トレド NA, OH)を使用し測定した。複合材料は、小片(サイズ：長さ、幅、高さ<5 mm)にスライスし、及び材料の2~2.5 gを、使い捨てアルミニウムディスク／プレート上に配置し、これを水分バランス内に配置した。重量の減少を、125℃で30分間記録した。30分経過時に、複合材料の水分率を、以下のように記録した：

複合材料の水分率 = (最初の重量 - 最後の重量) / 最初の重量 * 100。

【0330】

少量の有機揮発分含量 (<0.1 wt %) が、この水分試験値に含まれ得る。

30

【0331】

複合材料中のカーボンブラック負荷量は、熱重量分析(モデルQ500ユニット、製造業者：TA Instruments, DE)により決定された。ゴム試料約15~20 mgを使用した。試料は、最初に窒素大気下で、室温から125℃まで30℃/分で、及び等温で30分間加熱し、水分を除去し、次に最高550℃まで、30℃/分で、及び等温で5分間加熱し、有機物含量を決定し、これは主にゴム含量である。大気を空気に交換した後、試料を次に800℃まで30℃/分で、等温で15分間加熱し、CB含量及び他の無機物残渣を決定した。CB負荷量は、次にゴム及びCB含量データを基に計算した。シリカ又はケイ素-処理カーボンブラックを含む試料に関して、それ以外の無機残渣は、その成分並びに酸化亜鉛に起因し、配合表を基に計算した。

40

【0332】

特定の混合工程に関する水の時間平均放出速度は、単位時間当たり複合材料1 kg 当りに喪失された水の量から計算した。具体的には、時間平均放出速度は、以下のように計算した：

時間平均放出速度 (kg / kg · 分) = 除去された総水 / (放出時間 × 複合材料重量)

(式中：

複合材料重量は、乾燥重量ベースを基に決定し；

除去された総水 (kg) = 湿潤充填剤中の水 - 送出された複合材料中の含水量；

送出時間 = ラム停止時間 (分) - ゴムのみの素練り時間 (分))。

【0333】

50

別に注記しない限りは、ゴムのみの素練り時間は、0.5分間であった。

【0334】

ローターに加えるエネルギー (E_R) のエネルギー効率¹は、以下のように計算した：

$$\text{エネルギー効率} = \text{所要熱量} / E_R \times 100\%,$$

(式中：

－所要熱量 (kJ/kg) は、100%効率で複合材料 1 kg (乾燥ベース) から水を除去するために必要とされるエネルギー (kJ) であり、

－所要熱量は、(気化熱) + (顕熱) であり、

－気化熱 = 除去された液体 (kg) * 水気化の潜熱 ($2260 kJ/kg$)、

－顕熱 = 除去された水 (kg) * 水の比熱容量 ($4.1855 kJ/kg/K$) * ($100 - \text{外界温度}^\circ C$)、

－除去された水の量 (kg) = ミキサーに添加された総水 (kg) - 送出された複合材料の含水量 (kg)。

【0335】

典型的には、装填時の含水量の量は、湿潤充填剤中の水の量から決定することができる。

【0336】

比エネルギー (SE) は、固体エラストマー及び／又は湿潤充填剤の装填と、乾燥重量ベースの複合材料 1 kg 当たりの送出の間で、ローター (複数可) に加えられたエネルギーである。比エネルギーは、混合時間 (一段階及び第一段階バッチ混合に関してラム停止時間) を上回る値である。

【0337】

以下の試験を、各加硫ゴムに関する性能データを得るために使用した：

－100%伸びでの引張応力 ($M100$) 及び300%伸びでの引張応力 ($M300$) は、ASTM D412(試験法A、Die C)により、23°C、相対湿度50%、及びクロスヘッド速度500mm/分で評価した。伸び針を使用し、引張歪を測定した。 $M300/M100$ の比は、引張応力比 (又は弾性率比) と称する。

－最大 $\tan \delta$ は、ARES-G2レオメーター(製造業者：TA Instruments)により、振りモードで8mm直径の平行プレート形状寸法(geometry)を使用し測定した。加硫ゴム試験片の直径サイズは、直径8mm及び厚さ約2mmであった。レオメーターは、一定温度60°C及び一定周波数10Hzで操作した。歪掃引は、歪振幅0.1～68%で試行した。測定結果は、10毎に(per decade)10ポイントで得、最大の測定した $\tan \delta$ (“最大 $\tan \delta$ ”) を報告し、またこれを別に特定しない限りは、「 $\tan \delta$ 」と称した。

【0338】

例Ⅰ：天然ゴム／カーボンブラック (容量1.6L)

このセクションは、天然ゴム (NR) 及びカーボンブラックを含有する複合材料の調製及び対応する加硫ゴムの説明している。カーボンブラック充填剤の特長は、下記表1に示している。VULCAN(登録商標)10HDカーボンブラック (“V10HD”) として提供されるASTMグレードN134、VULCAN(登録商標)7Hカーボンブラック (“V7H”) として提供されるASTMグレードN234、VULCAN(登録商標)3カーボンブラック (“V3”)、Propel(登録商標)X25カーボンブラック (“X25”)、Propel(登録商標)X39カーボンブラック (“X39”)、Propel 40(登録商標)X22カーボンブラック (“X22”) として提供されるASTMグレードN330、Regal(登録商標)SRFカーボンブラック (“SRF”) として提供されるASTMグレードN772、Spheron(登録商標)SOAカーボンブラック (“SOA”) として提供されるASTMグレードN550、並びにVulcan(登録商標)Jカーボンブラック (“VJ”) として提供されるASTMグレードN375は、全て、Cabot社から入手した。

10

20

30

【表 1】

表 1

カーボンブラック	COAN (mL/100g)	OAN (mL/100g)	STSA (m ² /g)
V10HD	101	126	129
V7H	102	124	112
V3	88	102	76
X25	103	133	155
X22	102	121	173
X39	105	134	207
SRF	60	65	31
SOA	85	121	39
VJ	96	114	67

10

【0339】

この例は、請求された混合プロセス及び比較のための混合プロセスを説明している。3種の比較のための混合プロセスを調製した：

【0340】

1. ドライミックス：乾燥（非湿潤）カーボンブラックを、固形天然ゴムを混合することにより、調製した(試料Dry1からDry19)。

20

【0341】

2. 比較のためのウェットミックス：10%～50%の範囲の水分率を有するカーボンブラックを、容器内のカーボンブラックペレット上に水を噴霧又は添加し、その後このカーボンブラックを固形天然ゴム（SMR20）及びゴム薬品（下記表2の配合表2参照）と共に、60℃のTCU温度（ T_z ）で混合することにより調製した(試料Comp1からComp10)。

【0342】

3. 液体マスターバッチ(“LMB”)：カーボンブラックスラリーを天然ゴムラテックスと混合することにより調製した。表2は、使用した充填剤及び負荷量の一覧である。

【表2】

30

表 2

試料	CB	phr
LMB1	X25	41
LMB2	V7H	43
LMB3	V7H	50

【0343】

液体マスターバッチ試料の調製は、以下の点を除いて、米国特許第8,586,651号例2に説明された方法を基にした：ラテックスエラストマー（希釈し且つ脱スラッジ化したMVL Field Latex)は、乾燥ゴム含量28%を有し、並びに充填剤スラリーは、13～14wt%のカーボンブラックを含んだ。流量を調節し、望ましい生成速度で、表2に列挙した目標の最終カーボンブラック負荷量を得た。脱水した複合材料は、素練りし、2phrの抗酸化剤（6PPD）と混合し、FCM(商標)6において乾燥させ、更にオープンミルにおいて素練り、冷却及び乾燥した。

40

【0344】

請求された発明に従い調製された複合材料、すなわち（例のEx1からEx28）に関して、湿潤カーボンブラックを、60℃のピンペレタイザー内で、水による通常のCB製造プロセスからの毛羽だったカーボンブラックの混合によるか（決して乾燥しないカーボンブラック）、又はペレタイザー内で乾燥したカーボンブラックを再び湿らせること（再

50

び湿らせたカーボンブラック)のいずれかにより得た。両方の方法は、50%～60%の範囲の充填剤中の水濃度を有するペレットを提供した。再び湿らせたカーボンブラックに関して、カーボンブラック試料は、最初に8”モデルMicroJetミルで練磨し、99.5%の粒子サイズ直径が10μm未満である毛羽だったカーボンブラック粒子を生じた。この毛羽だったカーボンブラックを次に、ピンペレタイザーで湿らせ、湿潤ペレットを再生した。

【0345】

全ての混合及び配合は、ラム圧2.8barでBR1600ミキサーで行った。使用したゴムは、標準グレードRSS1及びSMR20天然ゴム(Hokson Rubber、マレーシア)であった。これらの天然ゴムの技術的説明は、例えばLippincott and Peto社(アクロン、OH、USA)から出版されたRubber World Magazine's Blue Bookなどで広範に入手できる。

【0346】

この複合材料を調製するための混合プロトコールは、表3に概説している。全ての混合物に関して、総素練り時間は、30秒であった。以下の混合方法に列挙した時間間隔は、「0秒」と規定される混合の出発からの時間期間を指す。用語「スモールズ(smalls)」は、抗酸化剤及びゴム薬品の組合せを指す。

【表3】

表3

方法	1.6L A	1.6L B	1.6L C	1.6L D	1.6L E	1.6L F	1.6L G	1.6L H
エラストマー添加	0s	0s	0s	0s	0s	0s	0s	0s
充填剤添加	30sで1/2充填剤; 150s又は121℃で1/2充填剤	30sで3/4充填剤; 125℃又は90sで1/4充填剤	30sで2/3充填剤; 90sで1/3充填剤	30sで1/2充填剤, 予備配合したw/スモールズ; 150sで1/2充填剤	30sで1/2充填剤, 予備配合したw/スモールズ; 150sで1/2充填剤	30sで1/2充填剤, 予備配合したw/スモールズ; 150sで1/2充填剤	30sで3/4充填剤; 150s又は125℃で1/4充填剤	91℃で1/2充填剤; 1回目の充填剤添加後120sで1/2充填剤
スモールズ添加	30s	140℃又は180s	180s	30s(上記参照)	30s(上記参照)	30s(上記参照)	140℃でのみ6PPD	91℃
掃引	270s	140℃又は180s; 210s	180s; 210s	270s	270s	173s	145℃	最後のCB添加後120s
排出	171℃又は360s	150℃又は360s	300s、160℃を超えない	171℃又は600s	171℃又は450s	208s	160℃	600s

【0347】

表3において、言及した温度又は時間の最初の出現が、好ましい選択肢である(例えば、140℃又は180sのいずれか最初に起こるほう)。混合方法“1.6L C”に関して、混合は300s間実行したが、ミキサーrpmを減少することにより、温度が160℃を超えないことを確実にした。混合方法“1.6L H”に関して、ミキサーは、冷却水を使わずに操作した。

【0348】

各混合ステージ後、複合材料を、50℃及び約37rpmで操作した2-ロールミル上にシート出しし、引き続きニップギャップ約5mmを3又は5回通過させ、次の混合ステージまでの静止時間は、少なくとも3時間あった。

【0349】

表4は、各試料に関するカーボンブラック型、負荷量、混合プロトコール、操作条件、及び得られるデータを列挙している。“FF”は、充填率を指す。“比エネルギー”は、全比エネルギーを指す。

【表4-1】

試料	CB 型	CB (phr)	CB 中 H ₂ O (%)	ゴム	混合方法	FF (%)	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	ローター 速度 (rpm)	複合材料 水分%	エネルギー 効率%	平均液体放出 速度 (kg/kg*分)	比エネルギー (kJ/kg)
Dry1	V10HD	50	--	SMR20	1.6L A	75	60	208	77	0.8	--	--	916
Dry2	V10HD	50	--	RSS1	1.6L B	70	50	195	80	0.8	--	--	866
Dry3	V10HD	50	--	RSS1	1.6L B'	70	50	186	80	0.5	--	--	849
Dry4	V10HD	50	--	SMR20	1.6L A	75	60	270	77	1.4	--	--	1186
Dry5	V10HD	40	--	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	0.6	--	--	1249
Dry6	V10HD	50	--	SMR20	1.6L A	75	60	350	77	0.7	--	--	1272
Dry7	V7H	40	--	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	0.7	--	--	1222
Dry8	V7H	50	--	SMR20	1.6L A	75	60	340	77	0.7	--	--	1191
Dry9	V7H	50	--	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	0.7	--	--	1245
Dry10	V7H	60	--	SMR20	1.6L A	75	60	213	77	0.5	--	--	899
Dry11	V7H	50	--	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	0.5	--	--	1137
Dry12	V10HD	50	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.8	--	--	1246
Dry13	X25	50	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.8	--	--	1246
Dry14	X22	50	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.7	--	--	1159
Dry15	X39	50	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.6	--	--	1217
Dry16	SRF	58	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.3	--	--	1081
Dry17	V7H	50	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.1	--	--	1246
Dry18	S0A	52	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.1	--	--	1183
Dry19	V3	40	--	SMR20	1.6L C	70	50	300	80	0.1	--	--	1131
Comp1	V10HD	50	50	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	14.9	29	0.019	916
Comp2	V10HD	50	50	SMR20	1.6L D	85	60	600	77	4.5	15	0.008	1287
Comp3	V10HD	50	33	SMR20	1.6L E	85	60	450	77	8.0	8	0.007	1430
Comp4	V10HD	50	50	SMR20	1.6L A'	75	60	4717	77	--	--	--	10994
Comp5	V10HD	50	50	SMR20	1.6L F	75	60	208	77	15.6	32	0.028	674
Comp6	V10HD	40	50	SMR20	1.6L F	75	60	208	77	12.0	55	0.044	611
Comp7	V10HD	50	10	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	0.8	5	0.005	1488
Comp8	X25	50	10	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	0.7	6	0.005	1217

表 4

10

20

30

40

50

【表 4 - 2】

試料	CB 型	CB (phr)	CB 中 H ₂ O (%)	ゴム	混合方法	FF (%)	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	ロータ 速度 (rpm)	複合材料 水分 %	エネルギー 効率 %	平均液体放出 速度 (kg/kg*分)	比エネルギー (kJ/kg)
Comp9	SRF	58	10	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	1.8	5	0.004	1115
Comp10	V7H	50	10	SMR20	1.6L A	75	60	360	77	1.1	5	0.004	1352
Comp11	V10HD50		50	SMR20	1.6L H	85	N/A	600	77	11.4	37	0.023	1335
Comp12	V10HD50		50	SMR20	1.6L H	85	N/A	600	77	6.5	52	0.028	1239
Comp13	V10HD50		50	SMR20	1.6L H	75	N/A	600	77	7.3	38	0.027	1617
Ex. 1	V10HD50		55-60	RSS1	1.6L G	70	85	471	105	1.5	49	0.047	1815
Ex. 2	V10HD50		55-60	RSS1	1.6L G	70	85	909	105	1.5	37	0.024	2401
Ex. 3	V10HD50		50	RSS1	1.6L G	70	85	677	105	1.5	40	0.029	2019
Ex. 4	V10HD40		55-60	SMR20	1.6L G	70	85	791	105	1.1	39	0.024	2046
Ex. 5	V10HD50		55-60	SMR20	1.6L G	70	85	579	105	1.3	50	0.039	1844
Ex. 6	V7H	40	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	817	105	1.1	51	0.029	1925
Ex. 7	V7H	50	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	653	105	0.9	67	0.043	1727
Ex. 8	V7H	60	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	541	105	1.5	79	0.059	1629
Ex. 9	V3	50	50	SMR20	1.6L G	70	85	734	105	0.7	49	0.028	1698
Ex. 10	V10HD50		55-60	SMR20	1.6L G	70	85	565	105	1.3	54	0.040	1699
Ex. 11	V7H	50	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	651	105	1.1	70	0.043	1640
Ex. 12	V10HD50		55-60	SMR20	1.6L G	70	85	590	105	1.2	54	0.038	1699
Ex. 13	V10HD50		55-60	SMR20	1.6L G	70	85	592	105	1.5	52	0.038	1757
Ex. 14	X25	41	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	630	105	1.3	46	0.038	2160
Ex. 15	X25	41	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	692	105	0.9	48	0.035	2070
Ex. 16	X22	50	55	SMR20	1.6L G	70	85	595	105	1.3	52	0.041	1933
Ex. 17	X22	50	55	SMR20	1.6L G	70	85	612	105	1.6	50	0.040	1992
Ex. 18	X39	50	55	SMR20	1.6L G	70	85	713	105	0.8	44	0.035	2285
Ex. 19	X39	50	55	SMR20	1.6L G	70	85	692	105	1.1	44	0.035	2314
Ex. 20	SRF	58	35	SMR20	1.6L G	70	85	1066	105	0.4	27	0.011	1810
Ex. 21	SRF	58	35	SMR20	1.6L G	70	85	873	105	0.8	29	0.013	1666
Ex. 22	V7H	50	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	535	105	0.7	65	0.049	1640
Ex. 23	V7H	43	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	623	105	0.7	54	0.039	1821

10

20

30

40

50

【表 4 - 3】

試料	CB 型	CB (phr)	CB 中 H ₂ O (%)	ゴム	混合方法	FF (%)	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	ロータ ー 速度 (rpm)	複合材料 水分 %	エネルギー 効率 %	平均液体放出 速度 (kg/kg*分)	比エネルギー (kJ/kg)
Ex. 24	V7H	50	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	599	105	0.9	56	0.045	1933
Ex. 25	V7H	62	55-60	SMR20	1.6L G	70	85	487	105	0.7	71	0.065	1793
Ex. 26	S0A	52	50	SMR20	1.6L G	70	85	663	105	0.4	51	0.032	1691
Ex. 27	V3	40	50	SMR20	1.6L G	70	85	840	105	0.5	39	0.021	1836
Ex. 28	V3	45	50	SMR20	1.6L G	70	85	733	105	0.6	43	0.026	1810

A' - 171°C 及び排出まで混合

B' - 複合材料中にスモールズ添加せず。スモールズは配合ステージで添加。

【0350】

Ex.1-28の各々に関して、カーボンブラック収量損失は、複合材料の総重量を基に5重量%未満であった。

【0351】

加硫ゴムは、ステージ1又は2の複合材料への、抗酸化剤、酸化亜鉛、及びステアリン酸（“スモールズ”）並びに硬化剤などの様々な添加物を含むゴム薬品の添加による配合、それに続く硬化により、調製した。配合表は、表5に列挙している。ワックスビーズは、Akrowax(商標)5031ワックスビーズであり、CBS（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド）は、促進剤CBTSであり、及びTBBS（N-tert

10

20

30

40

50

ーブチル－２ベンゾチアゾールスルフェンアミド）は、促進剤ＢＢＴＳであり、どれもAkrochem(アクロン、OH)から入手した。

【表５】

表５

	配合表 1 (phr)		配合表 2 (phr)		配合表 3 (phr)	
	NR	100	NR	100	NR	100
	CB	var	CB	var	CB	var
“スモールズ”	6PPD	2	6PPD	1	6PPD	2.0
	酸化亜鉛	3	酸化亜鉛	3.5	TMQ	1.5
	ステアリン酸	2.5	ステアリン酸	2	酸化亜鉛	3
			ワックスビーズ	0.5	ステアリン酸	2
					ワックスビーズ	1.5
硬化剤	CBS	1.2	TBBS	1.2	TBBS	1.4
	硫黄	1.2	硫黄	1	硫黄	1.2

【０３５２】

配合プロトコールは、表６に示している。全てのスモールズを含有する複合材料に関して、ステージ１の配合は、省略され、及び供された複合材料は、“１.６Ｌ配合Ｃ”のステージ２の配合手順(表８で“Stg2”と称す)のみに供された。

【表６】

表６

	1.6L 配合 A	1.6L 配合 B	1.6L 配合 C
ステージ 1			
充填率 (%)	70	70	70
TCU (°C)	60	60	50
ローター速度 (rpm)	80	60	80
ラム圧 (bar)	2.8	2.8	2.8
複合材料添加	0s	0s	0s
スモールズ添加	60s	30s	30s
掃引	90s	90s	90s
排出	150s	150s, 120°C を超えない	180s 又は 160°C
ステージ 2			
充填率 (%)	65	65	65
TCU (°C)	50	50	50
ローター速度 (rpm)	60	60	60
ラム圧 (bar)	2.8	2.8	2.8
複合材料又はコンパウンド添加	0s	0s	0s
硬化剤	0s	0s	0s
掃引	30s	30s	30s
排出	60s	60s	90s

【０３５３】

各配合ステージの後、コンパウンドは、50°C及び約37rpmで操作される２－ロールミル上でシート出しされ、引き続きニップギャップ約5mmを3回通過させ、次の混合

ステージまでの静止時間は、少なくとも 3 時間あった。

【 0 3 5 4 】

試料の硬化は、慣習的ゴムレオメーターにより決定された時間、例えば T 9 0 + T 9 0 の 1 0 % について、加熱したプレスにおいて実行し、ここで T 9 0 は、9 0 % 加硫を達成する時間である。硬化条件は、下記表 7 に概説している。

【表 7】

表 7

硬化方法	温度	時間	圧力
C1	150℃	T90+10%	2500lbs
C2	150℃	30 分間	2500lbs
C3	160℃	T90+10%	2500lbs

10

【 0 3 5 5 】

表 8 は、各試料に関する混合条件及び特性を示す。

20

30

40

50

【表 8 - 1】

表 8

試料	配合	配合法	硬化	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300 /M100	最大 $\tan \delta$
Dry1	F2	Stg2	C3	2.35	13.24	5.6	0.213
Dry2	F2	1.6L 配合 C'	C3	2.57	14.41	5.6	0.232
Dry3	F2	1.6L 配合 C	C3	2.62	14.82	5.7	0.224
Dry4	F2	Stg2	C3	2.45	13.61	5.6	0.210
Dry5	F3	Stg2	C3	2.24	11.51	5.1	0.169
Dry6	F3	Stg2	C3	2.97	15.11	5.1	0.207
Dry7	F3	Stg2	C3	2.26	11.66	5.2	0.149
Dry8	F3	Stg2	C3	3.03	15.53	5.1	0.187
Dry9	F3	1.6L 配合 C'	C3	2.95	15.38	5.2	0.220
Dry10	F3	Stg2	C3	4.15	18.55	4.5	0.230
Dry11	F3	Stg2	C3	2.84	14.18	5.0	0.157
Dry12	F1	1.6L 配合 C'	C1	3.22	17.39	5.4	0.194
Dry13	F1	1.6L 配合 C'	C1	2.89	16.86	5.8	0.207
Dry14	F1	1.6L 配合 C'	C1	2.7	15.07	5.6	0.221
Dry15	F1	1.6L 配合 C'	C1	2.74	15.2	5.6	0.236
Dry16	F1	1.6L 配合 C'	C1	2.2	12.93	5.9	0.091
Dry17	F1	1.6L 配合 C'	C1	2.94	16.18	5.5	0.190
Dry18	F1	1.6L 配合 C'	C1	3.38	16.36	4.9	0.117
Dry19	F1	1.6L 配合 C'	C1	1.99	11.42	5.7	0.127
Comp1	F2	Stg2	C3	2.45	12.71	5.2	0.207
Comp2	F2	Stg2	C3	1.73	8.63	5.0	0.165
Comp3	F2	Stg2	C3	1.84	10.02	5.5	0.163
Comp4	F2	Stg2	C3	2.37	14.19	6.0	0.224
Comp5	F2	Stg2	C3	2.32	13.83	6.0	0.174
Comp6	F3	Stg2	C3	1.60	8.86	5.5	0.171
Comp7	F1	Stg2	C1	3.21	17.18	5.4	0.175
Comp8	F1	Stg2	C1	2.95	16.88	5.7	0.182
Comp9	F1	Stg2	C1	2.20	11.49	5.2	0.123
Comp10	F1	Stg2	C1	3.12	16.46	5.3	0.190
LMB1	F1	1.6L 配合 A	C1	2.23	14.40	6.5	0.161
LMB2	F1	1.6L 配合 A	C1	2.5	15.67	6.3	0.149
LMB3	F1	1.6L 配合 A	C1	2.88	17.83	6.2	0.178
Ex. 1	F2	1.6L 配合 C	C3	2.64	15.97	6.1	0.191
Ex. 2	F3	1.6L 配合 C	C3	2.67	16.06	6.0	0.192
Ex. 3	F2	1.6L 配合 C	C3	2.54	15.94	6.3	0.195
Ex. 4	F3	1.6L 配合 C	C3	2.06	12.46	6.1	0.127
Ex. 5	F3	1.6L 配合 C	C3	2.60	15.08	5.8	0.178
Ex. 6	F3	1.6L 配合 C	C3	2.08	12.78	6.1	0.101
Ex. 7	F3	1.6L 配合 C	C3	2.62	16.32	6.2	0.132
Ex. 8	F3	1.6L 配合 C	C3	3.73	19.95	5.4	0.200
Ex. 9	F3	1.6L 配合 C	C3	2.83	16.03	5.7	0.129
Ex. 10	F1	1.6L 配合 A	C1	2.95	17.17	5.8	0.163
Ex. 11	F1	1.6L 配合 A	C1	2.94	17.58	6.0	0.166
Ex. 12	F1	1.6L 配合 B	C1	2.84	17.31	6.1	0.149
Ex. 13	F3	1.6L 配合 C	C2	3.21	17.70	5.5	0.184

10

20

30

40

50

【表 8 - 2】

試料	配合	配合法	硬化	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300 /M100	最大 $\tan \delta$
Ex. 14	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 34	15. 38	6. 6	0. 129
Ex. 15	F1	1. 6L 配合 B	C1	2. 32	15. 08	6. 5	0. 137
Ex. 16	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 56	15. 69	6. 1	0. 206
Ex. 17	F1	1. 6L 配合 B	C1	2. 51	15. 32	6. 1	0. 206
Ex. 18	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 72	16. 81	6. 2	0. 210
Ex. 19	F1	1. 6L 配合 B	C1	2. 76	16. 56	6. 0	0. 210
Ex. 20	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 40	15. 19	6. 3	0. 077
Ex. 21	F1	1. 6L 配合 B	C1	2. 44	15. 66	6. 4	0. 073
Ex. 22	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 74	17. 28	6. 3	0. 166
Ex. 23	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 67	15. 96	6. 0	0. 135
Ex. 24	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 91	18. 10	6. 2	0. 159
Ex. 25	F1	1. 6L 配合 A	C1	4. 29	23. 63	5. 5	0. 192
Ex. 26	F1	1. 6L 配合 A	C1	3. 20	16. 82	5. 3	0. 099
Ex. 27	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 10	13. 00	6. 2	0. 100
Ex. 28	F1	1. 6L 配合 A	C1	2. 29	14. 44	6. 3	0. 117

C' - 複合材料中に添加されたスモールズ；配合時に添加されたスモールズなし

【0 3 5 6】

ウェットミックスの比較のためのプロセスから送出された複合材料は、カーボンブラックが20%より多い水により湿らされた場合の、高い水分率、又は高いカーボンブラック収量損失のいずれかを示し、そのいずれも、分散不良の充填剤を伴う複合材料を製造した。例えば、表4の比較のための試料Comp1、Comp5、及びComp6は、10%より大きい含水量で送出された。比較のための試料Comp2及びComp3は、その表面上に荒い(loose)カーボンブラックを視認できるように示し、並びにカーボンブラックの収量損失は、15%より大きいと測定された。比較のためのComp2及びComp3に関する最大 $\tan \delta$ 値は、15%より大きいカーボンブラック収量損失の高い量から生じるこれらの値のように低いことは留意されるべきである(表14参照)。Comp4に関して、30分間の混合は、30分後に小さい温度上昇又はトルク上昇を生じ、好適な送出温度には達しなかった。加硫処理できる複合材料を得るために、Comp4は、追加の1時間60℃で混合された。Comp5は、収量損失3phrで、その表面上に視認できる荒いカーボンブラックを有した。Comp1及びComp5は、追加の真空乾燥に供し、複合材料中の水分率を減少した。Tzが65℃より低い比較のための湿式混合プロセスに関して、比較のためのComp7からComp10により明らかにされたように、10%未満の水分率を有する複合材料は、充填剤中の最初の含水量を10%まで減少することによってのみ達成されることがわかった。Comp6は、追加の混合ステージに供し、例Xにおいて説明された様に水分を減少し、並びに第2ステージの複合材料の結果は、表8に示している。乾燥の第2ステージの後、乾燥したComp6複合材料、すなわちComp6 SG2は、Dry5と比較した場合に、 $\tan \delta$ においていかなる改善も示さず、M300値の劇的減少により認められるような機械的特性の不良を伴った。対照的に、Ex.4は、引張応力比(M300/M100)及び $\tan \delta$ の両方において、Dry5に対し、改善を示した。

【0 3 5 7】

対照的に、本請求されたプロセス、すなわち例Ex.1からEx.28から形成された複合材料は全て、充填剤中に存在する水が例え少なくとも50%であっても、送出時に2%未満の水分率を有した。そのような低い水分量は、追加の真空乾燥(及び35分を超えない総混合時間で)などの工程が追加されることなく、請求された混合プロセスのみにより達成された。

【0 3 5 8】

ウェットミックスの比較のための複合材料のゴム特性は、比較のための組成物ドライミ

ックスの特性よりも優れてはいないことは、認めることができる。表8のデータから、請求されたプロセスにより調製された複合材料から調製された加硫ゴムは、以下を示すことを認めることができる：(a)ドライミックス及びウェットミックスの比較のための試料と比べ、 $\tan \delta$ 及び引張応力比($M300/M100$)の少なくとも1つの改善、並びに(b)液体マスターバッチプロセスから製造された複合材料(LMB1からLMB3参照)に類似した $\tan \delta$ 及び引張応力比の特性。充填剤を湿らせる液体は、充填剤を、固体エラストマー中でより容易に分散させると考えられる。湿潤充填剤は、ドライミックスと比べより長い混合時間を可能にし、これはエラストマー中に充填剤を分散するより長い時間を提供する。

【0359】

この例は、湿潤カーボンブラックの使用、及び例えばより高いTCU温度(T_z)など特定の投入変数の適用を含む、請求されるプロセスは、充填剤分散を改善し及び最終的に改善されたゴム特性とする最適な混合条件を提供することを明らかにしている。比較のためのウェットミックスは、60℃のTCU温度での混合時間は、ドライミックスと比べ長くなるが、液体はより遅い速度で除去され、高い水分率又は低い水分率を達成するための長い混合時間(1時間よりも長い)のいずれかを伴う複合材料を生じることを明らかにしている。

【0360】

比較試料Comp11、Comp12、及びComp13は、TCU温度が設定されない、すなわちミキサー表面の温度は制御されない条件下で実行される、天然ゴムの湿潤カーボンブラックとの混合であった。Comp11及びComp12は、配合表及び混合方法が同一であった。85%と高い充填率のために、ラム撈みは非常に高かった。得られる複合材料は、著しい量の水分及び複合材料の表面上の練込まれないカーボンブラックを有した。Comp13は、充填率75%で調製した。混合600sの後、Comp13は依然、著しい量の水分及び複合材料の表面上の練込まれないカーボンブラックを有した。これらの複合材料の特性不良のために、Comp11、12、及び13は、硬化しなかった。制御されたミキサー表面温度を伴わないミキサー条件は、混合の各バッチ後毎に絶えず変更した。ミキサー壁及びローターの温度は、蓄積された熱及び効果的冷却の欠如のために、時間と共に上昇した。例えば、Comp11に関して、ゴムは、100sで91℃に達するように素練りされ；Comp11の後で混合された、Comp12に関して、素練りは、わずか58sで91℃に達した。冷却水の使用がないと、ミキサー表面温度は一貫せず、バッチ間で著しい変動を生じた。

【0361】

本プロセスは一般に、TCUの60℃で実行された比較のための湿式混合試料と比べ、複合材料重量単位当たり液体のより大きい時間平均放出速度を生じた(0.01~0.07kg液体/kg複合材料・分の範囲)。そのようなより高い液体放出速度により、水分率の値は、最適混合時間にわたり好適な量にまで減少した。

【0362】

請求されるエネルギー効率値は、乾燥複合材料を達成するためのローターを駆動するシステムへの増大したエネルギー投入(全比エネルギーに寄与する)を反映した。例証的エネルギー効率は、20%~80%の範囲であり、これは一般にTCUの60℃で実行された比較のための湿式混合プロセスのものよりもより高かった。Comp1、Comp5、及びComp6は、20%~80%の範囲内のエネルギー効率を提供したが、これらの比較のための複合材料は、10重量%よりもより大きい含水量の値を有した。

【0363】

例II：天然ゴム／カーボンブラック(容量16L及び66L)

この例は、複合材料の調製及び対応する加硫ゴムを説明し、ここで複合材料は、請求されるプロセスに従い、様々なミキサー型、ローター型、並びにローター速度、先端速度、及びTCU温度(“ T_z ”)などの他の操作変数により調製された。使用したゴムは標準グレード天然ゴムRSS1、RSS3、SMR5、及びSMR20天然ゴム(Hokson Rubber、マレーシア)であった。これらの天然ゴムの技術的説明は、例えばLippincott and Peto社(アク

10

20

30

40

50

ロン、OH、USA)から出版されたRubber World Magazine's Blue Bookなどで広範に入手できる。

【0364】

具体的には、全ての試料は、55～60%の範囲の水分率を有する湿潤カーボンブラックペレットを提供するために、例Ⅰに説明したような練磨し且つ再び湿らせたV7Hカーボンブラックにより調製した。本例の複合材料、すなわちEx.29-76は、55～60%の範囲の水分率を有する湿潤カーボンブラックを練込んだ。ドライミックス試料もまた、調製した(Dry20からDry23)。例Ⅰにおいて明らかにされたように、比較のための混合物は適切に乾燥及び／又は分散された複合材料を生じないので、比較のためのウェットミックス例は、大規模混合での取扱い及び安全性の問題のために、調製しなかった。

【0365】

混合及び配合は、BR1600、BB-16、及びBB-72ミキサーにより実行した。特定の場合、配合は、容量1.5Lを提供する、2個の4翼式接線式ローターを備えるBB2接線式ミキサー(Kobelco Kobe Steel Group)により実行した。表9は、混合プロトコルを示し、ここで“Var”は、表10に明らかにされた値の範囲を指す。

【表9】

表9

方法	16L H	16L I	16L J	16L K	66L L
ラム圧(bar)	6.6	6.6	112	112	155
エラストマー添加	0s	0s	0s	0s	0s
充填剤添加	30sで2/3充填剤; 60s(126℃)で1/3充填剤	110℃で1/2充填剤; 130℃で1/4充填剤; 130℃で1/4充填剤;	30sで2/3充填剤; 125℃で1/3充填剤	110℃で1/2充填剤; 130℃で1/4充填剤; 130℃で1/4充填剤;	110℃で1/2充填剤; 130℃で1/4充填剤; 130℃で1/4充填剤;
スモールズ添加	108s	一部の混合については、w/6PPD又はエラストマー添加	140℃		
2phr 6PPD添加	108s	140℃	140℃	140℃	155℃
掃引	90s; 168s		最終CB添加後30s; スモールズ添加後60s		
排出	232s (rpmは13に低下)	Var	150℃	Var	Var

【0366】

混合プロトコル16L H及び16L Iに関して、複合材料は、例Ⅰに説明したものと同じ様式で、しかし5回の通過でロール練磨した。混合プロトコル16L J、16L K、及び66L Lに関して、排出された複合材料は、ローラーヘッドを装着したTSR-125二軸スクリー送出式押出機(Kobelco Kobe Steel Group)を通過させた。混合条件及び特性は、表10に列挙している。

【表 10 - 1】

表 10

試料	CB phr	ローター	ゴム	混合 方法	FF (%)	TCU 温度	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	先端 速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率 %	平均液体放出 速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg
Dry20	50	2W	SMR20	16L H	72	50	232	--	50	0.62	--	--	--	--
Dry21	51	4WN	RSS3	16L J	72	50	201	150	50	0.62	0.7	--	--	823
Dry22	46	4WN	RSS3	16L J	72	50	219	150	50	0.62	0.6	--	--	843
Dry23	56	4WN	RSS3	16L J	72	50	206	150	50	0.62	0.5	--	--	792
Ex. 29	50	2WL	SMR5	1. 6L G'	70	90	586	160	105	0.56	0.9	61	0.044	1699
Ex. 30	50	2WL	RSS1	1. 6L G'	70	90	660	160	105	0.56	0.7	53	0.039	1962
Ex. 31	50	2W	SMR5	16L I	66	90	2023	165	50	0.62	1.1	36	0.012	2982
Ex. 32	50	6W	SMR5	16L I	68	90	691	165	70	0.87	1.3	47	0.037	2244
Ex. 33	51	4WH	SMR5	16L I	68	90	843	160	60	0.74	1.3	50	0.031	2135
Ex. 34	51	4WH	SMR5	16L I	68	90	568	160	80	0.99	2.0	52	0.046	2004
Ex. 35	51	4WH	SMR5	16L I	66	90	1067	160	50	0.62	1.0	47	0.024	2300
Ex. 36	51	4WH	SMR5	16L I	66	90	516	160	70	0.87	2.0	58	0.050	1819
Ex. 37	51	4WN	SMR5	16L I	68	90	1211	160	60	0.74	2.1	40	0.021	2650
Ex. 38	51	4WN	SMR5	16L I	68	90	829	160	60	0.74	2.2	49	0.030	2122
Ex. 39	51	6W	SMR5	16L I	68	90	929	165	60	0.74	1.0	43	0.028	2519
Ex. 40	51	4WN	RSS1	16L I	68	75	974	165	60	0.74	1.2	40	0.026	2705
Ex. 41	51	4WN	RSS1	16L I	68	65	1800	165	60	0.74	0.9	26	0.014	4144
Ex. 42	51	4WN	SMR5	16L I	68	75	1203	165	60	0.74	1.0	37	0.021	2900
Ex. 43	50	6W	SMR5	16L I	68	90	1772	160	50	0.62	1.3	31	0.014	3432
Ex. 44	51	4WN	SMR5	16L I	68	90	486	160	80	0.99	2.7	57	0.053	1794
Ex. 45	51	4WN	SMR5	16L I	70	90	573	160	70	0.87	3.0	56	0.044	1821
Ex. 46	51	4WN	SMR5	16L I	70	90	--	160	70	0.87	2.6	--	--	--
Ex. 47	51	4WN	SMR5	16L I	72	90	--	160	60	0.74	2.3	--	--	--
Ex. 48	51	4WN	SMR5	16L I	72	90	494	160	80	0.99	3.4	57	0.051	1787
Ex. 49'	51	6W	SMR5	16L I	68	90	567	160	60	0.74	0.7	64	0.047	1699
Ex. 50	51	6W	SMR5	16L I	68	90	929	165	60	0.74	1.0	43	0.028	2519
Ex. 51'	51	4WH	SMR5	16L I	66	90	480	143	60	0.74	1.4	71	0.055	1491

10

20

30

40

50

【表 10-2】

試料	GB phr	ローター	ゴム	混合 方法	FF (%)	TCU 温度	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	先端 速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率 %	平均液体放出 速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg
Ex. 52	51	4WH	SMR5	16L I	66	90	746	160	60	0.74	1.8	54	0.034	1963
Ex. 53 ²	50	2W	SMR5	16L I	71	90	1724	165	60	0.74	0.9	39	0.015	2746
Ex. 54 ²	50	2W	SMR5	16L I	71	90	1609	165	60	0.74	1.1	40	0.017	2646
Ex. 55	50	2W	SMR5	16L I	68	90	1931	160	60	0.74	0.9	35	0.014	3047
Ex. 56	50	2W	SMR5	16L I	68	90	1668	160	60	0.74	0.7	39	0.015	2725
Ex. 57	51	4WN	RSS3	16L K	68	90	1046	165	60	0.74	1.0	46	0.027	2332
Ex. 58	51	4WN	RSS3	16L K	68	90	1007	160	60	0.74	1.8	46	0.027	2314
Ex. 59	51	4WN	RSS3	16L K	68	90	1159	170	60	0.74	0.5	41	0.023	2635
Ex. 60	51	4WN	RSS3	16L K	68	90	756	165	80	0.99	1.3	44	0.038	2436
Ex. 61	51	4WN	RSS3	16L K	68	90	488	170	80	0.99	0.7	49	0.056	2216
Ex. 62	46	4WN	RSS3	16L K	68	75	657	165	80	0.99	1.4	40	0.037	2516
Ex. 63	56	4WN	RSS3	16L K	68	75	651	165	80	0.99	1.1	45	0.045	2523
Ex. 64	56	4WN	RSS3	16L K	68	75	607	165	80	0.99	1.1	44	0.046	2582
Ex. 65	51	4WN	RSS3	16L K	68	75	672	165	80	0.99	1.9	44	0.039	2415
Ex. 66	51	4WN	RSS3	66L L	66	90	656	165	60	1.19	2.7	51	0.037	2019
Ex. 67	51	4WN	RSS3	66L L	66	90	895	170	60	1.19	1.4	41	0.028	2606
Ex. 68	51	4WN	RSS3	66L L	66	75	682	175	80	1.59	1.9	43	0.037	2450
Ex. 69	51	4WN	RSS3	66L L	66	90	1168	170	60	1.19	1.6	33	0.021	3264
Ex. 70	51	4WN	RSS3	66L L	66	90	482	175	80	1.59	0.9	51	0.053	2139
Ex. 71	51	4WN	RSS3	66L L	66	90	1090	175	60	1.19	1.0	26	0.023	3057
Ex. 72	51	4WN	RSS3	66L L	66	90	618	170	70	1.39	1.6	52	0.041	2060
Ex. 73	46	4WN	RSS3	66L L	66	75	1921	170	60	1.19	0.7	23	0.012	4328
Ex. 74	51	4WN	RSS3	66L L	66	75	1039	165	60	1.19	1.9	36	0.024	2929
Ex. 75	51	4WN	RSS3	66L L	66	75	1131	175	60	1.19	0.9	36	0.022	3014
Ex. 76	51	4WN	RSS3	66L L	66	75	622	170	70	1.39	1.7	53	0.045	2007

1. 6 G' = TCU 温度 = 90°C での 1. 6L G

1 スモールズは 140°C で添加した；² スモールズはエラストマーと共に添加した

【0367】

Ex. 29-76 の各々に関して、カーボンブラック収量損失は、複合材料の総重量を基に 5 重量%未満であった。

【0368】

加硫ゴムは、複合材料のゴム薬品との配合により形成した。ゴム薬品配合表は、表 1 1 に示し、及び配合プロトコールは、表 1 2 に示している。

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表 1 1

	配合表 4	
	NR	100
	CB	var
“スモールズ”	6PPD	2.5
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	TBBS	1.4
	硫黄	1.2

10

【表 1 2】

表 1 2

	1.6L 配合 D	1.5L 配合 E
ステージ 1		
充填率 (%)	68	65
TCU (°C)	50	60
ローター速度 (rpm)	80	60
ラム圧 (bar)	2.8	2.9
複合材料添加	0s	0s
スモールズ添加	30s	30s
掃引	90s	90s
排出	150s, 130°Cを超えない	150s, 130°Cを超えない
ステージ 2		
充填率 (%)	65	63
TCU (°C)	50	50
ローター速度 (rpm)	60	50
ラム圧 (bar)	2.8	2.9
複合材料添加	0s	0s
硬化剤	0s	0s
掃引	30s	30s
排出	90s	90s

20

30

【0 3 6 9】

試料Dry20及びEx.29からEx.56は、プロトコール1.6L配合Dに従い配合した。各配合ステージの後、コンパウンドを、50°C及び約37rpmで操作した2-ロールミルによりシート出しし、引き続きニップギャップ約5mmにより6回エンドロールさせ、次の混合ステージまでの静止時間は、少なくとも3時間あった。

40

【0 3 7 0】

Dry21からDry 23及びEx.57からEx.76の配合は、1.5L配合Eに従い実行した。配合後、コンパウンドは、60°Cで操作された2-ロールミル上で厚さ2.4mmにシート出した。全ての試料の硬化は、圧力100kg/cm²で、150°Cで30分間実行した。加硫ゴム特性は、表13に列挙した。

50

【表 1 3 - 1】

表 1 3

試料	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Dry20	2.63	14.56	5.5	0.196
Dry21	2.58	14.20	5.5	0.212
Dry22	2.36	13.10	5.6	0.195
Dry23	2.97	15.90	5.4	0.237
Ex. 29	2.62	15.27	5.8	0.172
Ex. 30	2.72	15.61	5.7	0.156
Ex. 31	3.03	17.85	5.9	0.182
Ex. 32	3.02	17.66	5.9	0.169
Ex. 33	2.78	16.67	6.0	0.174
Ex. 34	3.14	18.18	5.8	0.174
Ex. 35	2.89	17.33	6.0	0.181
Ex. 36	2.83	16.71	5.9	0.178
Ex. 37	2.73	16.68	6.1	0.169
Ex. 38	2.74	16.38	6.0	0.178
Ex. 39	2.58	15.71	6.1	0.177
Ex. 40	2.98	17.39	5.8	0.176
Ex. 41	2.93	17.29	5.9	0.169
Ex. 42	2.97	17.08	5.8	0.179
Ex. 43	2.91	17.62	6.1	0.169
Ex. 44	3.04	17.49	5.8	0.170
Ex. 45	2.90	16.72	5.8	0.178
Ex. 46	2.85	16.86	5.9	0.176
Ex. 47	2.79	16.42	5.9	0.182
Ex. 48	2.75	15.97	5.8	0.184
Ex. 49	2.49	14.50	5.8	0.189
Ex. 50	2.58	15.71	6.1	0.177
Ex. 51	2.60	14.89	5.7	0.184
Ex. 52	2.51	15.04	6.0	0.176
Ex. 53	2.63	14.70	5.6	0.210
Ex. 54	2.72	15.10	5.6	0.207
Ex. 55	2.95	17.40	5.9	0.177
Ex. 56	2.50	15.39	6.2	0.170
Ex. 57	2.61	15.20	5.8	0.194
Ex. 58	2.80	15.70	5.6	0.206
Ex. 59	2.43	14.30	5.9	0.189
Ex. 60	2.75	15.50	5.6	0.212
Ex. 61	2.71	15.40	5.7	0.209
Ex. 62	2.24	13.00	5.8	0.183
Ex. 63	2.91	16.50	5.7	0.218
Ex. 64	2.93	16.50	5.6	0.214
Ex. 65	2.50	14.70	5.9	0.191
Ex. 66	2.58	15.20	5.9	0.176
Ex. 67	2.52	15.00	6.0	0.192
Ex. 68	2.45	14.60	6.0	0.192
Ex. 69	2.34	14.00	6.0	0.183

10

20

30

40

50

【表 13 - 2】

試料	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Ex. 70	2.43	15.00	6.2	0.185
Ex. 71	2.56	14.80	5.8	0.197
Ex. 72	2.71	15.90	5.9	0.210
Ex. 73	2.08	13.20	6.4	0.160
Ex. 74	2.43	14.30	5.9	0.180
Ex. 75	2.43	14.10	5.8	0.184
Ex. 76	2.50	14.60	5.8	0.177

10

【0371】

表 13 から、本請求されるプロセスから製造された複合材料から調製された加硫ゴムは、以下を示すことを認めることができる：(a) 例として Dry21 (51 phr)、Dry22 (46 phr)、Dry23 (56 phr) などの同じ配合表のドライミックス比較のための試料と比べ、Ex.70 (51 phr)、Ex.73 (46 phr)、及び Ex.64 (56 phr) などの本複合材料の、 $\tan \delta$ 及び引張応力比 (M300/M100) の少なくとも 1 つの改善、並びに (b) 液体マスターバッチプロセスから製造された複合材料に類似した特性 (液体マスターバッチ LMB3 (50 phr) と比べた、本 Ex.43 (50 phr) 及び Ex.70 (51 phr) 参照)。16L 及び 66L の大きいミキサー容積で達成されたこれらの結果は、ミキサー容積 1.6 L で実行された例 I において明らかにされたものに類似している。

20

【0372】

概して、例 1 及び 2 のデータは、比較のための湿式混合プロセスと比較する場合に、この混合プロセスに投入された追加エネルギー (得られる全比エネルギーにより示される) は、湿潤充填剤及び乾燥エラストマーの混合を増強し、充填剤をエラストマーへ練込みながら、十分量の水分がより短い期間で除去されることを可能にしたことを示している。表 4 及び表 10 のデータは、本請求されるプロセスは、比較のための湿式混合カウンターパートと比べた場合、より高い比エネルギー及びエネルギー効率を達成し、その結果低い水分率、具体的には 4% 以下の水分率の複合材料を生じ、並びに改善された特性を伴う加硫ゴムが得られることを示している。

30

【0373】

比較のためのウェットミックスにより示されるように、65°C を超えない TCU 温度は、水を放出するのに十分な温度上昇を生じなかった。Comp1 から Comp6 (Comp7 から Comp10 は、カーボンブラック中 10% の含水量を有した)。対照的に、65°C より高い Tz 温度で、この混合物は、水除去に適切な温度上昇を経験した。温度が上昇するにつれて、温度制御は冷却剤として作用し、このことはより長い混合時間を可能にした。最終的に、温度は、少なくとも 140°C のミキサー温度まで上昇し、複合材料を送出した。

【0374】

例 I のように、エネルギー効率は、20% ~ 80% の範囲であり、並びに平均液体放出速度 / kg 複合材料は、0.01 ~ 0.07 kg 液体 / kg 複合材料・分であった。そのような値は、低い水分率の複合材料を形成する比較のための湿式混合プロセスからは得られなかった。

40

【0375】

先端速度の増加もまた、この混合物により経験された剪断力を増加することができる。表 10 は、ローター速度及びミキサーチャンパー容積の増加による、先端速度の上昇を示している。高い剪断条件は、充填剤がエラストマー中に適切に分散することができる前に、エラストマーが急激に加熱され且つ分解することを引き起こし得るので、典型的にはそのような比エネルギー及び先端速度はドライミックスでは最適ではない。少なくとも 4 翼を有するローターの使用は、少なくとも 40% のエネルギー効率を可能にする。

【0376】

50

例 1 及び 2 のデータはまた、現在請求されるプロセスは、ゴム薬品の存在を伴わずに、複合材料の調製を可能にすることも示す。Ex.53 及び Ex.54 の混合において、スモールズは、エラストマーと同時に、ミキサーへ装填され、ここでスモールズはゴム薬品を含んだ。Ex.49 及び Ex.51 に関して、スモールズは、エラストマー及び充填剤の装填が完了し、及びこの混合物が温度 140℃ に到達した後に添加した。Ex.39、Ex.52、Ex.55、及び Ex.56 は、最初の湿潤充填剤/エラストマー混合物中に存在する抗酸化剤のみと混合した。これらの混合は全て、同じカーボンブラック型及び負荷量で、同じミキサー内で、本質的に同じ条件下で、実行した。表 13 の Ex.49、Ex.51、Ex.39、Ex.52、Ex.55、及び Ex.56 に関するデータは、より最適なゴム特性は、混合の出発時にゴム薬品が存在しない混合について得られたことを示している。

【0377】

湿式混合プロセスにおいて、この混合物は、水の存在下で膨潤し、及び膨潤は、カーボンブラックの分布を妨害し得ることが発見された。表 14 に示したように、充填率の減少は、この膨潤を軽減し、且つ驚くべきことに加硫ゴムのゴム特性を改善することが発見された。

【表 14】

表 14

試料	FF (%)	CB 収量損失 %	最大ラム撓み (ローター直径の %)	M300/M100	最大 tan δ
Comp1	75	2.8	32.3	5.2	0.207
Comp2	85	18.2	60.0	5.0	0.165
Comp3	85	15.8	71.8	5.5	0.163
Ex. 1	70	0.2	3.8	6.1	0.191
Ex. 2	70	0	5.0	6.0	0.192
Ex. 3	70	0.8	4.0	6.3	0.195
Ex. 37	68		4.3	6.1	0.169
Ex. 44	68		3.2	5.8	0.17
Ex. 45	70		5.4	5.8	0.178
Ex. 46	70		16.1	5.9	0.176
Ex. 47	72		21.4	5.9	0.182
Ex. 48	72		21.4	5.8	0.184

【0378】

表 14 の試料に関する先行するデータは、表 4、表 8、表 10、及び表 13 において認めることができ、データの一部は、表 14 において再現されている。加えて表 14 は、カーボンブラック収量損失及び最大ラム撓みを列挙している。比較のための湿式混合プロセス Comp1、Comp2 及び Comp3 は、充填率 75% 又は 85% で実行した。得られる最大ラム撓み値は高く、ローター直径の 30% よりも大きい。対照的に、本湿式混合プロセスは、68%～72% の範囲のより低い充填率で試行した。充填率が低下するにつれ、対応するラム撓みは、比較のための湿式混合プロセスに関して減少した。更に、本プロセスに関して充填率が 72% から 68% へ減少するにつれ、ラム撓み値は、ローター直径の 21% から 10% 未満の値に減少した。引張応力比 M300/M100 及び tan δ の少なくとも 1 つは、より低い充填率で改善された。

【0379】

例 III：天然ゴム／シリカ

この例は、天然ゴム／シリカ複合材料の調製及び加硫ゴムを説明している。使用したシリカは、Solvay USA 社(クランベリー、N.J.)からの ZEOSIL(登録商標) Z1165 MP 沈降シリカであった。カップリング剤は、Si-69 シランカップリング剤(“Si69”; Evonik Industries)であった。シランカップリング剤は、シリカの第一部分と一緒に添加した。

【0380】

最初の水分率5～7%のシリカペレットを、容器内に配置し、攪拌しながら追加の水とゆっくり一緒にすることにより湿らせた。次にこの混合物を、回転ドラムで一晩更に混合した。シリカ及び天然ゴム(RSS1)の複合材料を、表15のプロトコールに従い、表16の条件下、BR1600ミキサーで調製した。

【表15】

表15

ドライミックス		ウェットミックス	
充填率 70%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 70%; Tz=105°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	ポリマー添加	0	ポリマー添加
30	2/3 の充填剤添加	30	3/4 の充填剤添加
90	掃引/残りの充填剤添加	150	残りの充填剤添加 (125°C又は混合時間 150s)
180	掃引/スモールズ添加		掃引/140°Cで 6PPD 添加
240	スクレイプ/掃引		スクレイプ/145°Cで掃引
300	排出<160°Cに RPM 調節		160°Cで排出

【表16】

表16

試料	phr	Si69 phr	SiO ₂ 中 H ₂ O (%)	混合時間 (s)	複合材料 水分 (%)	エネルギー効 率 (%)	比エネルギー (kJ/kg)	平均液体放 出速度 (kg/kg*分)
Dry24	50	5	6	300	2.4	N/A	1252	—
Dry25	50	5	6	300	2.2	N/A	1252	—
Ex. 77	50	5	53	732	1.7	36	2268	0.027
Ex. 78	50	5	53	680	1.9	36	2296	0.029
Dry26	56	5.6	6	300	2.3	N/A	1346	—
Dry27	56	5.6	6	300	2.4	N/A	1346	—
Ex. 79	56	5.6	53	762	2.0	37	2372	0.028
Ex. 80	56	5.6	53	840	1.9	31	2824	0.025

【0381】

加硫ゴムは、表17の配合表及び表18の混合プロトコールにより配合した。その後加硫ゴムを、150°Cで30分間硬化した。

【表17】

表17

	phr
NR	100
SiO ₂	var
Si69	var
6PPD	1.5
抗酸化剤 DQ (TMQ)	1.5
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	2
ワックスビーズ	1.5
TBBS	2.0
硫黄	1.6

10

20

30

40

50

【表 18】

表 18

充填率 68%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 65%; Tz=50°C; 60rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	複合材料添加	0	1/2 のステージ 1 の MB/硬化剤/残りのステージ 1 の MB の添加
30	ウェットミックス—スモールズ添加 ドライミックス—掃引	30	掃引
90	スクレイプ/掃引	90	排出
180	180s 又は 150°C で排出		

10

【0382】

加硫ゴム特性を、表 19 に示している。

【表 19】

表 19

試料	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Dry24	3.62	13.38	3.7	0.126
Dry25	3.53	13.32	3.7	0.121
Ex. 77	3.23	14.92	4.6	0.089
Ex. 78	3.30	15.83	4.8	0.091
Dry26	3.79	13.67	3.6	0.134
Dry27	4.33	15.59	3.6	0.132
Ex. 79	3.51	16.31	4.7	0.104
Ex. 80	3.64	17.61	4.8	0.105

20

【0383】

乾式混合と比べ、請求されたプロセスにより調製された天然ゴム／シリカ複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることを認めることができる。

30

【0384】

例 IV：天然ゴム／カーボンブラック—シリカ

この例は、天然ゴム並びにシリカ及びカーボンブラック充填剤の配合物を含有する複合材料の調製及び加硫ゴムを説明する。2種の異なる充填剤の比を使用した：カーボンブラック／シリカ＝35：15又は15：35。使用したシリカは、Solvay USA社(クランベリー、NJ)からのZEOSIL(登録商標)Z1165 MP沈降シリカであった。カップリング剤は、Si-69シランカップリング剤(“Si69”; Evonik Industries)であり、且つシリカの第一の部分と一緒に添加された。決して乾燥しないPropel(登録商標)X25カーボンブラックを使用した(表 1 参照)。シリカペレットは、例 I E I の天然ゴム／シリカ複合材料に関して説明したように湿らせた。

40

【0385】

天然ゴム(RSS1)、カーボンブラック、及び湿潤シリカは、表 20 のプロトコールに従い、及び表 21 の混合条件下で、BR1600ミキサーにおいて混合した。

50

【表 2 0】

表 2 0

ドライミックス		ウェットミックス	
充填率 70%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 70%; Tz=105°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar	
時間	説明	時間 (s)	説明
0	ポリマー添加	0	ポリマー添加
30	2/3 充填剤添加	30	3/4 充填剤+Si69 添加
90	残りの充填剤添加	150	残りの充填剤添加 (125°C又は混合時間 150s)
180	掃引/スモールズ添加		掃引及び 6PPD の 140°Cでの添加
240	スクレイプ/掃引		145°Cでのスクレイプ/掃引 C
300	排出ー<160°Cに RPM 調節		160°Cでの排出

10

【表 2 1】

表 2 1

試料	CB/SiO ₂ Phr	Si69 phr	SiO ₂ /CB 中 の H ₂ O (%)	混合 時間 (s)	複合材 料水分 (%)	エネル ギー効 率 (%)	比エネ ルギー (kJ/kg)	平均液体放 出速度 (kg/kg*分)
Dry28	35/15	1.5	6	300	1.6	N/A	1182	—
Dry29	35/15	1.5	6	300	1.5	N/A	1182	—
Ex. 81	35/15	1.5	53/55	590	1.4	48	2008	0.040
Ex. 82	35/15	1.5	53/55	545	1.4	47	2066	0.044
Dry30	15/30	3.5	6	300	2.0	N/A	1317	—
Dry31	15/30	3.5	6	300	1.8	N/A	1317	—
Ex. 83	15/30	3.5	53/55	726	2.4	36	2454	0.029
Ex. 84	15/30	3.5	53/55	575	1.9	44	1992	0.037

20

【0386】

加硫ゴムは、表 2 3 のプロトコールに従い表 2 2 の配合表で配合し、引き続き 150°C で 30 分間硬化することにより製造された。

30

【表 2 2】

表 2 2

	ドライミックス (phr)	ウェットミックス (phr)
NR	100	100
CB/Si	var	var
Si69	var	var
6PPD	1.5	1.5
抗酸化剤 DQ (TMQ)	1.5	1.5
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	2	2
ワックスビーズ	1.5	1.5
TBBS	1.46	1.54
硫黄	1.32	1.48

40

50

【表 2 3】

表 2 3

充填率 68%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 65%; Tz=50°C; 60rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	マスターバッチ/複合材料の添加	0	1/2 のステージ 1 の MB/硬化剤/残りのステージ 1 の MB の添加
30	ウェットミックススモールズの添加 ドライミックスー掃引	30	掃引
90	スクレイプ/掃引	90	排出
180	180s 又は 150°Cでの排出		

10

【0 3 8 7】

加硫ゴム特性は、表 2 4 に示している。

【表 2 4】

表 2 4

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry28	0.157	3.41	15.61	4.6
Dry29	0.156	3.60	16.97	4.7
Ex. 81	0.150	3.15	17.70	5.5
Ex. 82	0.151	3.08	17.61	5.7
Dry30	0.133	3.18	12.94	4.1
Dry31	0.129	3.33	13.30	4.0
Ex. 83	0.110	2.77	14.37	5.2
Ex. 84	0.110	2.53	13.63	5.4

20

【0 3 8 8】

ドライミックスと比べ、2つの異なる充填剤比の湿ったカーボンプラック／シリカ充填剤の配合物から作製された複合材料は、同様の充填剤比と比べた場合に、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じたことは認めることができる。

30

【0 3 8 9】

例 V：スチレンブタジエンゴム／シリカ

この例は、スチレンブタジエンゴム溶液(BUNA(登録商標)VSL 4526-0 HM S-SBR, Lanxess, 独国)及びシリカを含有する複合材料の調製及び加硫ゴムを説明している。使用したシリカは、Solvay USA社(克蘭ベリー、NJ)からのZEOSIL(登録商標)Z1165 MP沈降シリカであった。シリカペレットは、天然ゴム／シリカ複合材料について説明されたように湿らせた。シランカップリング剤X50S(Evonik Industries)は、シリカの第一の部分と一緒に添加した。

40

【0 3 9 0】

SBR及びシリカは、表 2 5 のプロトコールに従い及び表 2 6 の混合条件下で、BR1600ミキサーにおいて混合した。

50

【表 2 5】

表 2 5

ドライミックス		ウェットミックス	
充填率 70% ; Tz=50℃ ; 80rpm ; ラム圧=2.8bar		充填率 70% ; Tz=105℃ ; 80rpm ; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	ポリマーの添加	0	ポリマーの添加
30	2/3 充填剤+X50S の添加	30	2/3 充填剤+X50s の添加
90	掃引/残りの充填剤の添加		掃引/残りの充填剤の添加 (125℃)
180	掃引/スモールズの添加		スクレイプ/掃引-140℃での 6PPD の添加
240	140℃でのスクレイプ/掃引		スクレイプ/145℃での掃引
300	排出、<160℃に rpm 調節		160℃での排出

10

【表 2 6】

表 2 6

試料	SiO ₂ phr	X50S phr	SiO ₂ 中の H ₂ O (%)	混合時間	複合材料水分 (%)
Dry32	50	8	7	8 分間	1.9
Ex. 85	50	8	53	16 分間, 50s	1.9

【0 3 9 1】

20

加硫ゴムは、表 2 8 のプロトコールに従い、両方の試料について表 2 7 の配合表で配合し、引き続き 150℃で 30 分間硬化した。Ex.85 に関して、6 P P D は、ステージ 1 でのみ添加し、並びに T M Q、Z n O、ステアリン酸、及びワックスは、ステージ 2 において添加したのに対し、Dry32 は、全てのスモールズ、すなわち 6 P P D、T M Q、Z n O、ステアリン酸、及びワックスは、ステージ 1 で添加した。N，N' -ジフェニルグアニジン（“ D P G ” 粉末）は、加硫促進剤である。

【表 2 7】

表 2 7

	phr
s-SBR	100
SiO ₂	50
X50S	8
6PPD	1.5
抗酸化剤 DQ (TMQ)	1.0
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	2
ワックスビーズ	2.5
CBS	1.6
DPG 粉末	1.7
硫黄	1.4

30

40

50

【表 2 8】

表 2 8

充填率 70%;Tz=50°C;80rpm;ラム圧=2.8bar		充填率 62.5% (Dry28) 及び 65% (Ex92);Tz=50°C;60rpm;ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	複合材料の添加	0	1/2 複合材料/硬化剤/残りの複合材料の添加
30	ウェットミックスに関してー スモールズの添加、ドライミックスに関してー 掃引	30	掃引
90	スクレイプ/掃引	90	排出
240	240s 又は 160°Cの早いほうで排出		

10

【0 3 9 2】

加硫ゴム特性は、表 2 9 に示している。

【表 2 9】

表 2 9

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry32	0.140	3.00	15.92	5.30
Ex. 85	0.117	3.32	18.68	5.63

20

【0 3 9 3】

乾式混合と比べ、湿潤シリカから作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることを認めることができる。

【0 3 9 4】

例 V I：天然ゴム：ブタジエンゴム（80：20）／カーボンブラック

この例は、天然ゴム(RSS1)及びブタジエンゴム(Buna(登録商標)CB 22ブタジエンゴム(Lanxess, 独国)の 80 / 20 配合物を、カーボンブラック充填剤と共に含有する複合材料の調製及び加硫ゴムを説明している。使用したカーボンブラックは、決して乾燥しないVULCAN(登録商標)7Hカーボンブラック及びPropel(登録商標)X25カーボンブラックであった。

30

【0 3 9 5】

天然ゴム(NR)、ブタジエンゴム(BR)、及びカーボンブラック(乾燥及び湿潤CBについて 50phr)は、BR1600ミキサー内に、表 3 0 のプロトコールに従い及び表 3 1 の混合条件下で個別に装填し且つ混合した。

40

50

【表 3 0】

表 3 0

ドライミックス		ウェットミックス	
充填率 70%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 70%; Tz=85°C; 105rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	ポリマー添加	0	ポリマー添加
60	2/3 充填剤添加	30	3/4 充填剤添加
120	掃引/残りの充填剤添加	150	掃引 /125°C又は 150s で残りの充填剤添加
150	/掃引		140°Cで 6PP 添加
180	掃引/スモールズ添加		スクレイプ/145°Cで掃引
240	スクレイプ/掃引		160°Cで排出
300	排出-<160°Cに rpm 調節		

10

【表 3 1】

表 3 1

試料	CB	CB 中の H ₂ O (%)	混合時間 (s)	複合材料水分 (%)	エネルギー効率 (%)	平均液体放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー (KJ/kg)
Dry33	V7H	--	300	0.9	N/A	-	1278
Dry34	V7H	--	300	1.0	N/A	-	1249
Ex. 86	V7H	59	1243	1.3	44	0.022	2610
Ex. 87	V7H	59	1219	1.0	43	0.022	2698
Dry35	X25	-	300	0.9	N/A	-	1133
Dry36	X25	-	300	0.8	N/A	-	1162
Ex. 88	X25	58	835	1.4	48	0.032	2346
Ex. 89	X25	58	784	1.5	50	0.035	2288

20

【0 3 9 6】

加硫ゴムは、表 3 3 のプロトコールに従い、表 3 2 の配合表により配合した。その後コンパウンドを、150°Cで30分間硬化した。

30

【表 3 2】

表 3 2

	phr
NR/BR	80/20
CB	var
6PPD	1.5 (Dry33-36) 2.0 (Ex. 86-89)-ステージ 1 で 1.5phr 及びステージ 2 で 0.5)
抗酸化剤 DQ (TMQ)	1.5
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	2
ワックスビーズ	1.5
TBBS	1.4
硫黄	1.2

40

50

【表 3 3】

表 3 3

充填率 68%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 65%; Tz=50°C; 60rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	複合材料の添加	0	1/2 複合材料/硬化剤/残りの複合材料の添加 (硫黄及び促進剤の添加)
30	ウェットミックススモールの添加 ドライミックスー掃引	30	掃引
90	スクレイプ/掃引	90	排出
180	180s 又は 145°C の早いほうで排出		

*注記: Ex. 88 及び Ex. 89 は、ステージ 1 のプロトコルを 2 回使って加工した。

【0 3 9 7】

加硫ゴム特性は、表 3 4 に示している。

【表 3 4】

表 3 4

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry33	0.192	3.1	15.27	4.97
Dry34	0.179	3.0	15.45	5.12
Ex. 86	0.147	2.8	16.15	5.77
Ex. 87	0.155	2.8	16.35	5.80
Dry35	0.196	3.2	17.46	5.43
Dry36	0.199	3.0	16.35	5.43
Ex. 88	0.178	3.1	17.77	5.70
Ex. 89	0.178	3.1	18.09	5.81

【0 3 9 8】

同じ充填剤の乾式混合により調製された複合材料と比べ、湿潤カーボンブラックから作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることができる。

【0 3 9 9】

例 V I I : 天然ゴム／カーボンブラックー還元型酸化グラフェン

この例は、天然ゴム並びに湿潤カーボンブラック及び還元型酸化グラフェン (rGO) を含有する充填剤配合物を含有する複合材料の調製及び加硫ゴムを説明する。具体的には、還元型酸化グラフェンは、高密度還元型酸化グラフェンの形であり、これは 2019 年 6 月 5 日に出願された米国特許仮出願第 62/857,296 号に開示されたように調製され、この開示は引用により本明細書中に組み込まれている。高密度還元型酸化グラフェンは、rGO の水に対する質量比 1 : 4 で水を含有する。

【0 4 0 0】

参照混合物は、追加の SMR20 ゴム及び乾燥 Vulcan (登録商標) J カーボンブラックと混合した、天然ゴム (SMR20) / rGO マスターバッチから調製した。第一の例は、湿潤カーボンブラックを練込む以外は、参照と同様に調製した。第二の例において、エラストマーは、湿潤カーボンブラック (容器内のカーボンブラックペレットに水を添加することにより調製; 水分 50 重量%) 及び rGO と直接配合した。最終コンパウンド配合表は、表 3 5 に提供している。NR / rGO マスターバッチの混合プロトコルは、表 3 6 に提供され、NR / CB - rGO 複合材料のプロトコルは、表 3 7 に認められる。

【表 3 5】

表 3 5

成分	負荷量 (PHR)
天然ゴム	100
カーボンブラック	40
rG0	2
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	2
TMQ	0.5
6PPD	1.5
硫黄	1.9
TBBS	1.4

10

【表 3 6】

表 3 6

BR1600 充填率 70%;Tz=105°C;80rpm;ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1 の説明
0	ポリマーの添加
30	RPM の 40 への減少、ラム圧の 1.5 への低下、及び 8phr rG0 の添加
	一旦ラムが収容され、及び rG0 が取り込まれたならば、ラムを上昇させ、残りのポリマーを添加する。その後ラム圧は 2.8 へ増大し、ラムを降下する。一旦ラムが収容されたら、rpm は 80 へ増大する。
	下側ラムを上昇-130°Cで掃引なし(シュートは閉じたまま)
	140°Cで 6PPD 添加
	160°Cで排出
充填率 70%;Tz=80°C;80rpm;ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 2 及び 3 の説明
0	複合材料の添加
	300s で排出、RPM は 160°Cを超えないように調節

20

30

40

50

【表 3 7】

表 3 7

参照ステージ 1		参照ステージ 2	
カムブレードを装備した Brabender 充填率 65% ; Tz=50°C ; 60rpm		カムブレードを装備した Brabender 充填率 60% ; Tz=50°C ; 50rpm	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	NR/rG0 マスターバッチ及び NR の添加	0	ステージ 1 のマスターバッチの添加
30	2/3 カーボンブラックの添加		
90	残りの CB の添加		
120	掃引		
180	スモールズ添加		
240	掃引、145°Cを下回るよう温度 を制御するために rpm を調節.		
300	300s で排出、145°Cを下回るよ う温度を制御するために rpm を 調節.	240	145°Cを下回る温度を得るために rpm を 調節、240s で排出
Ex. 90 ステージ 1		Ex. 90 ステージ 2	
BR1600 充填率 70% ; Tz=85°C ; 105rpm ; ラム圧 =2.8bar		BR1600 充填率 70% ; Tz=50°C ; 80rpm ; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	NR/rG0 マスターバッチ及び NR の添加	0	ステージ 1 のマスターバッチの添加
30	3/4 湿潤カーボンブラックの添 加	30	スモールズ添加
150	掃引/150s 又は 125°Cで残りの 充填剤の添加	90	掃引
180	掃引	180	180s 又は 160°Cでの排出
	140°Cでの 6PPD の添加		
	145°Cでの掃引		
	160°Cでの排出		
Ex. 91 ステージ 1		Ex. 91 ステージ 2	
BR1600 充填率 70% ; Tz=85°C ; 105rpm ; ラム圧 =2.8bar		BR1600 充填率 70% ; Tz=50°C ; 80rpm ; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	NR の添加	0	ステージ 1 のマスターバッチの添加
30	3/4 湿潤カーボンブラック及び 2phr rG0 の添加	30	スモールズ添加
150	掃引 /150s 又は 125°Cでの残り の充填剤の添加	90	掃引
180	掃引	180	180s 又は 160°Cでの排出
	140°Cでの 6PPD の添加		
	145°Cでの掃引		
	160°Cでの排出		

【0 4 0 1】

各混合ステージの後、複合材料は、50°C及び約37rpmで操作されたエンドロール、引き続き約5mmのニップギャップを伴う6個のエンドロール上でシート出しされ、次の混合ステージまでの静止時間は、少なくとも3時間あった。

【0 4 0 2】

加硫ゴムは、表38の方法に従い配合した。

10

20

30

40

50

【表 3 8】

表 3 8

参照例 (Brabender)		実施例 (BR1600)	
充填率 60%; Tz=50°C; 50rpm		充填率 65%; Tz=50°C; 60rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	複合材料の添加	0	1/2 複合材料/硬化剤/残りの複合材料の添加
30	硬化剤添加	30	掃引
60	掃引	90	排出
120	排出		

10

【0 4 0 3】

加硫ゴム特性は、表 3 9 に示している。

【表 3 9】

表 3 9

特性	参照例	実施例 90	実施例 91
G' @10% (MPa)	2.26	2.16	2.03
最大 tan δ	0.133	0.122	0.105
M100 (MPa)	5.98	5.82	5.67
M300 (MPa)	22.50	23.78	23.59
M300/M100	3.8	4.1	4.2

20

【0 4 0 4】

参照例と比較して、湿潤充填剤から調製された複合材料は、より低い tan δ 値及びより高い引張応力比を有する加硫ゴムを生じることを認めることができる。

【0 4 0 5】

例 V I I I : スチレン-ブタジエンゴム/ケイ素-処理カーボンブラック

この例は、スチレン-ブタジエンゴム溶液 (BUNA (登録商標) VSL 4526-0 HM S-SBR、Lanxess, 独国) 及び引用により本明細書中に組み込まれている米国特許第 6, 028, 137 に記載されたように調製された Cabot 社から得た EcoBlack (商標) CRX4210 ケイ素-処理カーボンブラックを含有する、複合材料の調製及び加硫ゴムを説明する。このケイ素-処理カーボンブラックは、STSA の $119 \text{ m}^2/\text{g}$ 、COAN の $109 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 、及びケイ素含量 10.2% を有する。カップリング剤は、Si69 であり、V3 と質量比 1:1 で配合した。Si69/V3 配合物は、ケイ素-処理カーボンブラックの第一の部分と一緒に添加した。ケイ素-処理カーボンブラックペレットは、例 I I I の天然ゴム/シリカ複合材料について説明したように湿らせた。

30

【0 4 0 6】

SBR 及びケイ素-処理カーボンブラックは、表 4 0 のプロトコールに従い、表 4 1 の混合条件下で、BR1600 ミキサーにおいて混合した。

40

50

【表 4 0】

表 4 0

ドライミックス		ウェットミックス	
充填率 70%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 70%; Tz=105°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	ポリマーの添加	0	ポリマーの添加
30	2/3 充填剤及び Si69/V3 の添加	30	2/3 充填剤及び Si69/V3 の添加
90	掃引/残りの充填剤の添加	90	掃引/残りの充填剤の添加
	スクレイプ/140°Cでの掃引及びスモールズ添加		スクレイプ/ 140°Cでの掃引及びスモールズの添加
	スクレイプ/145°Cでの掃引		スクレイプ/145°Cで掃引
	150°Cを 120s 維持するように RPM を調節		150°Cを 120s 維持するように RPM を調節
	150°Cで 120s 保持した後 150°Cで排出		150°Cで 120s 保持した後 150°Cで排出

10

【表 4 1】

表 4 1

試料	CB (phr)	Si60/V3 (phr)	中の H ₂ O (%)	混合時間 (分)
Dry37	50	4	—	8.2
Dry38	50	4	—	8.3
Ex. 92	50	4	56	15.8
Ex. 93	50	4	56	15.7

20

【0 4 0 7】

加硫ゴムは、表 4 3 のプロトコールに従い両方の試料について、表 4 2 の配合表で配合した。このコンパウンドは、160°Cで 90 + 10% 硬化した。

【表 4 2】

表 4 2

	phr
s-SBR	100
Si-処理 CB	50
Si69/V3 (1:1)	4
6PPD	1.0
抗酸化剤 DQ (TMQ)	1.0
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	2
ワックスビーズ	2.5
CBS	1.5
DPG 粉末	0.6
硫黄	1.4

30

40

50

【表 4 3】

表 4 3

充填率 70%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 65%; Tz=50°C; 50rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	マスターバッチ/複合材料の添加	0	1/2 マスターバッチ/複合材料/硬化剤/残りのマスターバッチ/複合材料の添加
240	240s 又は 150°C で排出	60	掃引
		120	排出

10

【0 4 0 8】

加硫ゴム特性は、表 4 4 に示している。

【表 4 4】

表 4 4

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry37	0.141	3.34	17.76	5.3
Dry38	0.141	3.31	17.89	5.4
Ex. 92	0.134	3.11	18.19	5.9
Ex. 93	0.134	3.00	18.98	6.3

20

【0 4 0 9】

ドライミックスと比べ、湿潤ケイ素－処理カーボンブラックから作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることを認めることができる。

【0 4 1 0】

例 I X：スチレンブタジエンゴム／修飾されたカーボンブラック

この例は、スチレンブタジエンゴム溶液(LanxessからのBUNA(登録商標)VSL 4720-0 HM S-SBR)及び有機基により修飾されたカーボンブラックを含有する複合材料の調製及び加硫ゴムを説明する。基本のカーボンブラックは、VULCAN(登録商標)7Hであり、修飾は、引用により本明細書中に組み込まれている米国特許第8,975,316号の例49に従い実行した。修飾されたカーボンブラックペレットは、天然ゴム／シリカ複合材料について説明されたように湿らせた。

30

【0 4 1 1】

SBR及び修飾されたカーボンブラックは、表 4 5 のプロトコールに従い、表 4 6 の混合条件下で、BR1600ミキサーにおいて混合した。

【表 4 5】

表 4 5

ドライミックス		ウェットミックス	
充填率 70%; Tz=50°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 70%; Tz=105°C; 80rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明	時間 (s)	説明
0	ポリマーの添加	0	ポリマーの添加
30	2/3 充填剤の添加	30	2/3 充填剤の添加
90	掃引/残りの充填剤の添加		130°Cでの掃引/残りの充填剤の添加
	スクレイプ/ 140°Cでの掃引及びスモールズの添加		スクレイプ/140°Cでの掃引及びスモールズの添加
	スクレイプ/145°Cでの掃引		スクレイプ/145°Cでの掃引
300	300s 又は 150°Cでの排出		150°Cでの排出

40

50

【表 4 6】

表 4 6

試料	CB phr	中の H ₂ O (%)	混合時間 (分)	マスターバッチ/複合材料水分 (%)
Dry39	50	–	5.1	0.7
Dry40	50	–	5.2	0.8
Ex. 94	50	54	15.5	1.1
Ex. 95	50	54	16.4	0.8

【0 4 1 2】

加硫ゴムは、表 4 8 の方法に従い両方の試料について表 4 7 の配合表で配合した。このコンパウンドは、160℃で、t90+10%硬化した。

【表 4 7】

表 4 7

	(phr)
6PPD	1.0
抗酸化剤 DQ (TMQ)	1.0
酸化亜鉛	3
ステアリン酸	2
ワックスビーズ	2.5
CBS	1.5
TBZTD	1.0
硫黄	1.6

【表 4 8】

表 4 8

充填率 70%; Tz=50℃; 80rpm; ラム圧=2.8bar		充填率 65%; Tz=50℃; 50rpm; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	ステージ 1	時間 (s)	ステージ 2
0	マスターバッチ/複合材料の添加	0	1/2 マスターバッチ/複合材料/硬化剤/残りのマスターバッチ/複合材料の添加
240	240s 又は 150℃で排出	60	掃引
		120	排出

【0 4 1 3】

加硫ゴム特性は、表 4 9 に示している。

【表 4 9】

表 4 9

試料	最大 tan δ	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry39	0.179	2.87	12.53	3.8
Dry40	0.178	3.00	12.69	3.9
Ex. 94	0.126	3.83	19.52	5.5
Ex. 95	0.129	4.13	20.19	5.7

【0 4 1 4】

ドライミックスと比べ、湿潤修飾されたカーボンブラックから作製された複合材料は、低下した tan δ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることを認めることができる。

【0 4 1 5】

例 X：天然ゴム／カーボンブラック多段階プロセス

この例は、二段階混合プロセスによる複合材料の調製及び対応する加硫ゴムを説明する。複合材料が第一ステージ混合で最初に形成される、4種の複合材料／加硫ゴム対を分析した。第一ステージで送出された複合材料の一部は、加硫ゴムを形成するために、配合される。複合材料の残りの部分の一部は、その後第二ステージ混合に供され、得られる複合材料はまた、加硫ゴムを形成するために、配合される。

【0416】

Comp6は、V10HDカーボンブラックを負荷量40phrで練込んだ。例Iにおいて先に説明されたように、Comp6 SG1複合材料は、比較のための湿式混合プロセスに従い調製した(表4)。得られる水分率は高い(12%)ので、Comp6 SG2は、表51に与えられた条件下で更に混合し、例Iに説明されたように配合された、複合材料COMP6 SG2を製造した。

【0417】

Dry21は、乾燥V7Hカーボンブラックを負荷量51phrで練込んだ。Ex.65及びEx.68は、V7Hカーボンブラックの目標負荷量51phrで調製し、これを例Iに説明したように練磨し且つ再び湿らせ、55～60%の範囲の水分率を有する湿潤カーボンブラックペレットを提供した。

【0418】

Ex.96は、V10HDカーボンブラックを負荷量50phrで練込んだ。Ex.96 SG1複合材料は、Comp6と同じ様式で調製した(表4参照)。得られる水分率は、高かった(15.3%)。この複合材料を次に、TCUの100℃のBR1600ミキサーに装填し、680s間混合し、複合材料Ex.96 SG2を製造した。その後この複合材料を、例Iに説明したように、Comp6と同じ様式で配合した。

【0419】

混合条件及び特性は、第一及び第二ステージの両方について、表51に示している。第一ステージの混合プロトコールは、表9及び表50に概説されたものを指し、ここで使用されるミキサーチャンバー容積は、この混合プロトコールにより指定される。

【表50】

表50

	プロトコール
16L M	20s かけてエラストマーを添加(35rpm)；ラムを上昇させて60s間混合(35rpm)；ラムを上昇させて更に180s間混合(30rpm)し、及び排出
16L N	20s かけてエラストマーを添加(35rpm)；ラムを上昇させて90s間混合(35rpm)；ミキサーを127℃を目標とする温度制御モードにスイッチし、150s間混合し、及び排出
16L O	20s かけてエラストマーを添加(35rpm)；ラムを上昇させて90s間混合(35rpm)；ミキサーを132℃を目標とする温度制御モードにスイッチし、ラムを上昇させて270s間混合し、及び排出

【0420】

試料Dry21 SG1、Ex.65 SG1、及びEx.68 SG1に関する第一ステージの後、これらの複合材料を、ローラーヘッドを装備した二軸スクリュウ送出式押出機(TSR-125、Kobelco Kobe Steel Group)を通過させた。そのような押出機は、複合材料へのエネルギー投入を最小化するようにデザインされている。得られるシートを、手作業で切断し、対応する第二ステージへ供給した(Dry21 SG2、Ex.65 SG2、及びEx.68 SG2)。これらのバッチの第二ステージ混合は、ラムレスモードで実行した(ラムは最高位置に設定される)。このことは、ラムは、複合材料に圧力をかけないことを確実にし、従って過度の温度上昇の可能性を減少する。カーボンブラックのフロキュレーション及び複合材料貯蔵の硬化(hardening)の程度を制限するために、第一と第二ステージのバッチ間の時間遅延は、1時間未満に限定した。

【0421】

Comp6 SG1、Comp6 SG2、Ex.96 SG1、及びEx.96 SG2を除いて、第一及び第二ステージ複合材料は、プロトコル“1.5L配合E”(表12)に従い、配合表3(表5)のゴム薬品と配合し、引き続き150℃で30分間、圧力100 kg/cm²で硬化した。

【0422】

Comp6 SG2及びEx.96 SG2を除いて、第二ステージ混合は、複合材料中の比較的低い水分率のために第二ステージ混合において起こり得る、過度の温度上昇を最小化するために、著しく低い充填率で実行した。例Iにおいて言及したように、Comp6 SG2は、30分後に温度上昇を経験せず、従って充填率の減少は不要であった。比較のためのドライミックス及びウェットミックスの両方について、TCU温度は、第一及び第二ステージ混合の両方について同じであった。ステージ1に関して、混合は、請求されたプロセスに従い実行され、過度の温度上昇の可能性を低下するという理由で、第二ステージのTCU温度はより低かった。

10

20

30

40

50

【表 5 1】

表 5 1

試料	混合プロ トコロール	ステージ間 の時間(分)	複合材料 水分(%)	ミキサー ローター	ゴム	FF (%)	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	ロータ ー速度 (rpm)	排出 温度(°C)	SE(kJ /kg)	M300/ M100	最大 tan δ
Dry21 SG1	16L J	NA	0.7	4WN	RSS3	72	50	201	50	150	770	5.6	0.205
Dry21 SG2	16L M	3	0.4	6WI	RSS3	45	50	240	30-35	133	710	5.7	0.212
Comp6 SG1	1.6L F	NA	12.0	2WL	SMR20	75	60	208	77	94	611	--	--
Comp6 SG2	1.6L F'	5	1.0	2WL	SMR20	75	60	6510	77	125	12050	5.5	0.171
Ex. 65 SG1	16L K	NA	1.9	4WN	RSS3	68	75	672	80	165	2415	5.9	0.191
Ex. 65 SG2	16L N	4	0.8	6WI	RSS3	40	50	240	35-46	128	591	6.0	0.186
Ex. 68 SG1	66L L	NA	1.9	4WN	RSS3	66	75	682	80	175	2450	6.0	0.192
Ex. 68 SG2	16L O	17	0.7	6WI	RSS3	40	50	360	35-55	132	1107	6.1	0.189
Ex. 96 SG1	1.6L F	NA	15.3	2WL	SMR20	75	60	208	77	97	674	--	--
Ex. 96 SG2	1.6L F', F''	NA	1.8	2WL	SMR20	75	100	680	77	167	1728	5.9	0.196

1. 6L F' = 125°C (到達した最高温度)での排出
 1. 6L F'' = TCU 温度 100°Cの使用、167°C (到達した最高温度)での排出
 Dry21 SG1 及び Ex. 65 SG1 : 140°Cの第一ステージで 6PPD 添加
 Ex. 68 SG1 : 155°Cの第一ステージで 6PPD 添加

【0 4 2 3】

予想されたように、各第二ステージ複合材料(“SG2”)は、対応する第一ステージ複合材料(“SG1”)よりもより低い水分率を有した。しかし請求されたプロセスに従い調製した複合材料に関して、引張応力比M300/M100及びtan δの両方は、第二ステージ混合で改善された。明白に、本請求されたプロセスから作製された第一及び第二ステージ複合材料の両方は、第二ステージウェットミックス比較例Comp6 SG2と比べ、改善されたゴム特性を示した。表51のデータからの第一及び第二ステージドライミックスに関するゴム特性の比較において、第二ステージ複合材料について引張応力比における最小の変化及びより高いtan δ値が存在した。これは、過剰な混合のために分解されたエラ

ストマーの指標であってよい。

【0424】

SG2に関するより高いTCU温度は、SG1複合材料においてより高い水分（例えば＞10%）が存在する場合に、望ましいことも、認められる。Comp6 SG2と比べ、本複合材料Ex.96 SG2は、より高いTCU温度で混合し、これは遙かに短いSG2混合時間を有し、このことははるかに良い乾燥効率を示している。Ex.96 SG2は、CB収量損失6.8%を有した。得られる加硫ゴムは、Comp6 SG2よりもより高いM300/M100比を有し、このことはより少ないゴム分解を示している。

【0425】

例XI：天然ゴム／カーボンブラック（ローター先端速度）

この例は、より高いローター速度での混合の利点を明らかにしている。ローター速度は、これをローターの先端速度、すなわちその最大直径でのローターの速度として表現することにより、異なるミキサーサイズにわたって比較することができる。

【0426】

この例は、決して乾燥しない型のPropel(登録商標)X25カーボンブラック(STSA 155m²/g)を利用し、これはカーボンブラック製造プロセスの乾燥機の前の、カーボンブラックペレタイザーの送出口で収集した。このカーボンブラックは、約54重量%の水分レベルを有した。

【0427】

このカーボンブラックは、BR1600ミキサーにおいて、RSS1天然ゴムへ50phr（乾燥ベース）で練込んだ。抗酸化剤（6PPDの1.5phr）も、混合に添加した。各々異なるミキサー速度を使用し、3つの試料を混合した。混合条件及び得られる加硫ゴム特性を、表54に示している。混合プロトコルは、表3に概説したものを指す。

【0428】

得られる複合材料は、表52の配合表及び表53の配合プロトコルに従い、同じBR1600ミキサー内でゴム薬品と配合した。この配合には、圧力100kg/cm²での、150℃で30分間の硬化が続いた。

【0429】

表54のデータから、ローター速度（及びローター先端速度）の増加は、バッチ時間を減少し、これは恩恵があるのに対し、そのコンパウンド特性（例えばM300/M100及びtanδ）は同等か又はより良いことを認めることができる。

【表52】

表52

	配合表	
	NR	100
	CB	50
“スモールズ”	6PPD	1.5
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	TBBS	1.4
	硫黄	1.2

10

20

30

40

50

【表 5 3】

表 5 3

	1. 6L 配合 F
充填率 (%)	68
TCU (°C)	50
ローター速度 (rpm)	80
ラム圧 (bar)	2. 8
複合材料添加	0s
スモールズ添加	30s
掃引	90s
排出	240s、150°Cを超えない
充填率 (%)	65
TCU (°C)	50
ローター速度 (rpm)	60
ラム圧 (bar)	2. 8
複合材料添加	0s
硬化剤	0s
掃引	30s
排出	90s

10

20

30

40

50

【表 5 4】

表 5 4

試料	混合方 法	FF (%)	TCU 温 度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	ローター 先端速度 (m/s)	ミキサー 排出温度 (°C)	混合時間 (s)	比エネルギー (kJ/kg)	複合材 料 水分 (%)	M300/M10 0	最高 Tan δ
Ex. 97	1. 6L G	70	85	80	0. 43	148	1007	2956	0. 6	5. 9	0. 156
Ex. 98	1. 6L G	70	85	105	0. 56	146	690	2833	1. 0	6. 0	0. 158
Ex. 99	1. 6L G	70	85	120	0. 64	146	582	2078	0. 6	6. 1	0. 150

【 0 4 3 0 】

例 X I I : 天然ゴム／カーボンブラック多段階プロセス

下記例は、二段階混合による天然ゴム(RSS3)及びカーボンブラック(“V7H”)を含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを例証している。カーボンブラックは、54%～60重量%の範囲の水分率のために例Iに記載したように湿らせた。充填剤及び天然ゴムの重量は、最終複合材料中のカーボンブラック負荷量51phrを目標として選択した。

【 0 4 3 1 】

第一ステージ混合は、表55のプロトコールに概説したように、ラム圧112barで、4WNローターを装備したBB-16ミキサー(16L容量)において実施した。

【表 5 5】

表 5 5

ローター速度 (rpm)	説明
50	ゴムをミキサーへ添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでゴムを素練り
60	3/4 充填剤 (75%) を添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまで混合
60	1/4 充填剤を添加し、20s 混合
Rpm3	目標とされた排出温度まで混合

10

【0 4 3 2】

第二ステージ混合は、表 5 6 のプロトコールに従い、6 W I ローターを装備した BB-16 ミキサー（容量 1 4 L）において実施した。この混合は、その最高位置に上昇させたラムで実行した。初回素練り後、混合は、P I D（比例積分微分）制御下で実行し、これはフィードバックループを介したバッチ温度の自動化された制御を可能にした。ミキサードロップドアを通して挿入された熱電対は、バッチ温度を測定し、これは P I D コントローラーへ伝達される。コントローラーの出力は、ミキサーローターの速度を制御するために使用される。

20

【表 5 6】

表 5 6

ミキサーRPM	混合プロトコールの説明
35	複合材料をミキサーへ添加する
Rpm1	90s 間ラムを上昇し素練り
Rpm2 (var)	ーPID 制御により自動的に制御されたバッチ温度、135℃の設定点を使用する ー複合材料のミキサーへの添加の完了後 150s で 6PPD 添加 ー複合材料のミキサー添加の完了後 547 秒で排出されたバッチ

30

【0 4 3 3】

複合材料は、表 1 2、1.5L 配合 E の方法に従い、表 1 1、配合表 4（6 P P D の 2 p h r は、第二ステージの間に装填した）の配合表により配合した。このコンパウンドは、圧力 1 0 0 k g / c m² で、1 5 0℃で 3 0 分間硬化した。追加の条件、並びに複合材料及び加硫ゴムの特性は、表 5 7 に列挙している。第一ステージ混合の混合時間は、総ラム停止時間から計算した。第二ステージ混合の混合時間は、混合は上昇したラムで実行されるので、全混合時間であった。

【0 4 3 4】

配合の前に、Ex.100 SG1は、BB2ミキサー内で最初に素練りし、水分を除去した。素練りは、T C U 温度 6 0℃、ローター速度 6 0 R P M 及び充填率 6 5 % で実行した。複合材料は、ミキサーへ装填し、3 0 s 後に掃引し、その後 1 3 0℃で排出した。

40

50

【表 5 7】

表 5 7

	複合材料 水分 (%)	FF (%)	TCU (°C)	混合時間 (s)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端速度 (m/s)	排出温度 (°C)	ブローブ 温度 (°C)	SE (kJ/kg)	M300	M300/M100	最大 tan δ
Ex. 100 SG1	9.0	66	90	453	60	85	85	1.05	160	121	1396	12.1	5.9	0.165
Ex. 100 SG2	1.4	35	50	547	35	35-60	NA	NA	130	131	1663	14.7	6.2	0.152

【0 4 3 5】

表 5 7 のデータは、表 5 1 のドライミックス及び比較試料とを比較している。表 5 1 の結果と同様に、第二ステージ複合材料 Ex. 100 SG2 は、対応する第一ステージ複合材料 Ex. 100 SG1 よりも、より低い水分率を有した。更に請求されるプロセスに従い調製された複合材料に関して、引張応力比 M 3 0 0 / M 1 0 0 及び tan δ の両方は、第二ステージ混合により改善された。本請求されるプロセスから作製された第一及び第二ステージの両方の複合材料は、表 5 1 の第二ステージ比較のためのウェットミックス Comp 6 SG2 及び比較のためのドライミックス Dry 21 SG2 と比べ、改善されたゴム特性を示した。

【0 4 3 6】

10

20

30

40

50

例X I I I：天然ゴム／カーボンブラック（連続混合）

これらの例は、連続混合プロセスによる、天然ゴム(SMR10、FGV Rubber, マレーシア供給)及びカーボンブラック(決して乾燥しないV10HD、含水量42%)を含有する複合材料の調製を説明している。対応する加硫ゴムの調製も説明されている。

【0437】

Ex.101：第一の例において、混合は、FCM(商標)6ミキサー（#7及び#15ローターを装備したFarrel PominiからのFarrel連続ミキサー）により実行した。コンベヤは、乾燥ゴムの塊を運搬し、ミキサーへ定速210 kg/hで、手作業で負荷した。ホッパーは、湿潤カーボンブラックペレットをスクリューフイーダーへ供給し、これは次にミキサーに、湿潤カーボンブラックペレットを速度164 kg/h（乾燥速度に換算すると95 kg/h）で装填した。6PPDを、同時に2 kg/hの速度で装填した。連続ミキサーを出た後、複合材料は、2-ロールミルへ運搬され、そこでこれは均質化され、約5分間冷却された。この材料は次に、シート出しされた。この複合材料は、ストリップとしてロールミルから取り出した。この複合材料の水分率は、4.2重量%であった。

【0438】

Ex.102：第二の例において、湿潤カーボンブラックは、最初に100L接線式Banburyミキサーを用い、25 rpmで5分間操作し、天然ゴムと一緒にした。目的は材料を連続ミキサーに容易に供給され得る状態にすることであったので、このステージの間に、非常に少ないカーボンブラックの分散又はゴムの素練りが起こった。この混合物を、75℃～85℃で排出した。コンベヤは、カーボンブラック／ゴム混合物の塊を、360 kg/hの定速で、FCM(商標)6ミキサーへ運んだ。6PPDを、同時に2 kg/hの速度で装填した。連続ミキサーを出た後、複合材料は、2-ロールミルへ運搬され、そこでこれは均質化され、約5分間冷却された。この複合材料は、ストリップとしてロールミルから取り出した。この複合材料の水分率は、2.8重量%であった。

【0439】

Ex.103：第三の例において、コンベヤは、天然ゴムの塊を運び、脱水スクリュープレス(French Oil Mill Machinery社、ピクア、OH)へ300 kg/hの定速で手作業で負荷した。ホッパーは、湿潤カーボンブラックペレットをスクリューフイーダーへ供給し、これは次に脱水スクリュープレスに、湿潤カーボンブラックペレットを速度241 kg/h（乾燥速度に換算すると140 kg/h）で装填した。脱水スクリュープレスを出た時点で、材料は、コンベヤによりFCM(商標)6ミキサーへ連続輸送された。6PPDを、FCMミキサーへ、3 kg/hの速度で装填した。連続ミキサーを出た後、複合材料は、2-ロールミルへ運搬され、そこでこれは均質化され、約5分間冷却された。この複合材料は、ストリップとしてロールミルから取り出した。この複合材料の水分率は、0.9重量%であった。

【0440】

連続ミキサー及び2-ロールミルに関する操作パラメータは、表58に示している。

10

20

30

40

50

【表 5 8】

表 5 8

		Ex. 101	Ex. 102	Ex. 103
2つのゾーン：Tz1、Tz2に設定したFCM TCU	摂氏	Tz1=84, Tz2=90	Tz1 =94 Tz2 =100	Tz1 =50 Tz2 =60
FCM 平均出口製品温度	摂氏	117	134	160
FCM 出力範囲	kW	120-227	116-205	170-230
FCM 速度範囲	rpm	290-335	282-325	297-298
FCM 先端速度範囲	m/s	2.2-2.6	2.2-2.5	2.3
ロールミル TCU 温度	摂氏	53	50	56
ロールミル速度	rpm	13	13	14
ロールミル平均出力	kW	61	71	60

10

【0441】

試験用の加硫処理されたコンパウンドを製造するために、Ex.101-103の複合材料を、BR1600ミキサーを用い、及び下記表59に概説した手順で、バッチプロセスで混合した：

【表 5 9】

表 5 9

充填率 70%；TCU=50℃；60rpm；ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明
0	複合材料の添加
15	6PPD、ZnO 及びステアリン酸の添加
90	硬化剤の添加
120	スクレイプ/掃引
150	排出

20

【0442】

比較のためのドライミックス例(“Dry41から43”)は、天然ゴム(SMR10)及びカーボンブラック(V10HD)により、各々Ex.101-103に合致する負荷量で調製した。このドライミックス例は、BR1600ミキサーにおいて、表60及び表61に概説した手順に従い、2ステージで、バッチプロセスとして混合した：

30

【表 6 0】

表 6 0

充填率 70%；TCU=50℃；80rpm；ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明
0	ポリマーの添加
30	3/4 充填剤の添加
60	1/4 充填剤の添加
180	6PPD、ZnO 及びステアリン酸の添加
240	スクレイプ/掃引
300	排出

40

50

【表 6 1】

表 6 1

充填率 70% ; TCU=50℃ ; 60rpm ; ラム圧=2.8bar	
時間 (s)	説明
0	ステージ 1 からの複合材料及び硬化剤の添加
30	掃引
90	排出

【0 4 4 3】

複合材料 Ex.101-103 及び Dry41-43 の全ての配合表を、表 6 2 に示している。表 6 3 は、配合前の複合材料の特性及び対応する加硫ゴムのゴム特性を提示している。

【表 6 2】

表 6 2

配合表		
	NR	100
	CB	var
“スモールズ”	6PPD	2
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2.5
硬化剤	CBS	1.2
	硫黄	1.2

【表 6 3】

表 6 3

	Ex. 101	Dry41	Ex. 102	Dry42	Ex. 103	Dry43
カーボンブラックの含水量 (%)	42	<1	42	<1	42	<1
ステージ 1 後の複合材料の含水量 (%)	4.2	0.5	2.8	0.9	1.2	0.9
混合ステージの合計数	2	2	2	2	3	2
最終 CB 含量 (phr)	38	38	55	55	46	46
M100 (MPa)	2.1	1.8	3.0	2.8	2.4	2.3
M300 (MPa)	12.6	10.3	18.7	16.8	15.4	13.5
M300/M100	6.16	5.74	6.24	6.01	6.40	5.86
Tan δ (最大)	0.127	0.138	0.194	0.216	0.180	0.175
全比エネルギー (kJ/kg)	1440	1200				

【0 4 4 4】

表 6 3 のデータから、請求されるプロセスにより調製された複合材料から調製された加硫ゴムは、以下を示すことを認めることができる：ドライミックス比較例と比べ、(a) より高い引張応力比 (M300 / M100)、及び／又は (b) より低い tan δ 値。

【0 4 4 5】

例 X I V : 天然ゴム / ケイ素 - 処理カーボンブラック

下記例は、天然ゴム (RSS3) 及び湿潤ケイ素 - 処理カーボンブラックを含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを例示している。これらの例は、ドライミックス試料と比較した。使用した充填剤は、Cabot社から得たEcoblack(商標)CRX2125ケイ素 - 処理カーボンブラック (“EB2125”) であり、これは引用により本明細書中に組み込まれている米国特許第 6, 028, 137 号に記載されたように調製された。このケイ素 - 処理カーボンブラックは、STSA の 132 m² / g、COAN の 110 mL / 100 g、及びケイ素含量 5 % を有した。充填剤及び天然ゴムの重量は、最終複合材料中の負荷量 56 ph

r又は50phrを目標として選択した。カップリング剤は、Si-69シランカップリング剤(“Si69”; Evonik Industries)であり、充填剤の第一の部分と一緒に添加した。湿潤充填剤は、目標水分52～53重量%について、例Ⅰにおいて説明したように調製した。Ex. 106及びEx.107に関して、EB2125及び水の重量比1：1を、容器内で12h配合し、その後水分率50重量%のために使用した。

【0446】

ドライミックス複合材料は、表64に概説したプロトコルに従う混合の開始時に存在するスモールズにより、4WNローターを装備したBB-16ミキサー内で調製した。複合材料と湿潤ケイ素-処理カーボンブラックは、表65のプロトコルに従い、BR-1600ミキサー内で、エラストマーと混合した。追加の条件、並びに複合材料特性は、表66に概説している。

【表64】

表64

混合プロトコル 16L P：乾式混合 (BB-16、4WN ローター)	
充填率 72%; Tz=50°C; 50rpm; ラム圧=6.6bar	
時間 (s)	説明
0	ポリマーの添加
30	3/4 充填剤+Si69 添加
60	残りの充填剤の添加
90	6PPD のみ、又は指示される場合スモールズの添加
var	排出

【表65】

表65

混合プロトコル 1.6L W：BR1600, 2WL ラム圧=2.8bar		混合プロトコル 1.6L V：BR1600, 2WL ラム圧=2.8bar	
時間又は温度		時間又は温度	
0s	ポリマーの添加	0s	ポリマーの添加
30s	3/4 充填剤の添加	30s	3/4 充填剤の添加
150s 又は 125°C	1/4 充填剤の添加	150s 又は 125°C	1/4 充填剤の添加
150°C	6PPD、又は指示される場合スモールズの添加	140°C	6PPD の添加
155°C	掃引	145°C	掃引
var	排出	160°Cで2分間保持した後	排出

10

20

30

40

50

【表 6 6】

表 6 6

試料	混合	(phr)	充填剤中の H ₂ O	FF (%)	TCU 温度 (°C)	混合時間 (s)	排出温度 (°C)	ローター速度 (rpm)	先端速度 (m/s)	複合材料水分%	エネルギー効率%	平均液体放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg
Dry44 ¹	16L P	56	--	72	50	149	133	50	0.62	0.4	--	--	668
Dry45	16L P	56	--	72	50	148	140	50	0.62	0.4	--	--	704
Ex.104	1.6LW	56	54	70	80	1001	160	90	0.48	1.3	38.8	0.022	2413
Ex.105 ₁	1.6L W	56	54	70	90	669	160	90	0.48	1.3	41.5	0.033	2156
Ex.106	1.6L V	50	50	70	80	835	160	105	0.56	0.9	31.1	0.024	2635
Ex.107	1.6L V	50	50	70	80	863	160	105	0.56	0.9	31.2	0.023	2606

¹ スモールズ添加

【0 4 4 7】

複合材料は、表 6、1.6L 配合 C の方法に従い(ステージ 1 の充填率=68%以外)の表 6 7 の配合表(配合表 F9)、又は表 6 8 の配合表(配合表 F6)(Ex.106 について 1 p h r シラン及び Ex.107 について 2 p h r シランを添加する以外)、並びに表 5 3、1.6L 配合 F の方法で配合した。コンパウンドは、表 7、C2 又は C3 の方法に従い硬化した。

10

20

30

40

50

【表 6 7】

表 6 7

配合表 F9		
		phr
	NR	100
	充填剤	56
	シラン	1
“スモールズ”	6PPD	2.5
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	TBBS	1.4
	硫黄	1.2

10

【表 6 8】

表 6 8

配合表 F6		
		phr
	NR	100
	充填剤	50
	シラン	5
“スモールズ”	6PPD	2.5
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	TBBS	2
	硫黄	1.6

20

30

【0 4 4 8】

加硫ゴム特性は、表 6 9 に示している。

【表 6 9】

表 6 9

試料	配合表	コンパウンド	硬化	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry44	F9	1.6L 配合 C	C2	0.149	2.99	17.50	5.8
Dry45	F9	1.6L 配合 C	C2	0.133	3.07	17.90	5.8
Ex. 104	F9	1.6L 配合 C	C2	0.131	3.37	21.56	6.4
Ex. 105	F9	1.6L 配合 C	C2	0.142	2.66	17.17	6.5
Ex. 106	F6	1.6L 配合 F	C2	0.096	3.74	22.12	5.9
Ex. 107	F6	1.6L 配合 F	C2	0.097	3.99	22.81	5.7

40

【0 4 4 9】

乾式混合の比較のためのDry44及びDry45と比べ、湿潤ケイ素－処理カーボンプラック充填剤から作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び／又は増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることを認めることができる。

【0 4 5 0】

50

例 X V：天然ゴム／ケイ素－処理カーボンブラックの多段階プロセス

下記例は、二段階混合による、天然ゴム(RSS3)及び湿潤ケイ素－処理カーボンブラックを含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを例証している。使用した充填剤は、Cabot社から得たEcoblack(商標)CRX2125ケイ素－処理カーボンブラック(“EB2125”)であり、これは引用により本明細書中に組み込まれている米国特許第6,028,137号に記載されたように調製された。このケイ素－処理カーボンブラックは、STSAの132m²/g、COANの110mL/100g、及びケイ素含量5%を有した。充填剤及び天然ゴムの重量は、最終複合材料中の負荷量56又は61phrを目標として選択した。湿潤充填剤は、水分率52%～53重量%のために、例Iにおいて説明したように調製した。

【0451】

湿潤充填剤ペレットの一部に関して、部分乾燥が、後続の取扱い時に起こり、水分率を47%～49重量%へと減少した。この水分率は、目標とされた最終複合材料充填剤の負荷量61phrの計算の基礎であった。Ex.108 SG1は、改正された目標の58phr及び51%充填剤水分を有した。

【0452】

2種のシランカップリング剤を使用した：SCA-985カップリング剤(Struktol)を練込んだEx.111及びEx.112を除いて、全ての複合材料は、Si-69シランカップリング剤(“Si69”；Evonik Industries)を練込んだ。シランカップリング剤は、充填剤の第一の部分と一緒に添加した。これらの例は、例XIV、表69のDry44及びDry45のドライミックス試料と比較した。

【0453】

第一ステージ混合は、4WNローターを装備したBB-16ミキサー上で実施し、これは容量16L、及びラム圧112barを有し、表70に概説したプロトコールに従った。

【表70】

表 7 0

ローター速度 (rpm)	説明
50	ゴムのミキサーへの添加
Rpm 1	120s 及び 110℃の早いほうまでゴムの素練り
60	3/4 充填剤＋シランカップリング剤の添加
Rpm 2	120s 及び 130℃の早いほうまで混合
60	1/4 充填剤の添加及び 20s の混合
Rpm 3	混合
60	排出温度よりも 5℃低い温度での 6PPD の添加
Rpm 3	目標とされた排出温度までの混合

【0454】

第一ステージ混合後、複合材料を、固定刃を装備したTSR-125二軸-スクリュウ送出式押出機(Kobelco Kobe Steel Group)内で加工した。第二ステージ混合は、表71に概説したプロトコール(16LY)に従い、6WIローターを装備したBB-16ミキサー(容量14.4L)において実施した。最初の素練り後、混合を、例XIIにおいて考察したものと同一様式で、PID制御下で実行した。ローター速度は、工程期間中はレシビ温度目標を維持するように自動的に変動させた。第二ステージ混合からの複合材料は、時間、使用したエネルギー及びミキサー速度を基に、複合材料が乾燥していると推定された場合は、排出した。

10

20

30

40

50

【表 7 1】

表 7 1

ミキサーRPM	混合プロトコール 16L Y の説明
35	複合材料の添加
Rpm1	90s 間上昇したラムでの素練り
Rpm2	上昇したラムで PID 制御下での素練り。目標時間及びエネルギー (kWh) の早いほうまで混合
30	排出

【 0 4 5 5 】

得られる複合材料は、ローラーダイを装備したTSR-125二軸-スクリュース送出式押出機(Kobelco Kobe Steel Group)内で加工した。得られるシートを、周囲空気下で冷却した。TGA測定結果により確定された充填剤収量損失は、10wt%よりも低かった。

【 0 4 5 6 】

加硫ゴムは、表 1 2、1.5L配合Eの方法(180sまで混合した配合ステージ1を除く)に従い、表 6 7 の配合表(配合表F9)により、配合した。コンパウンドは、圧力100kg/cm²で30分間硬化した。追加の条件、並びに複合材料は、表 7 2 に列挙した。平均比出力は、第一ステージ混合について報告し、ここで混合ステージに関する平均比出力=比エネルギー/混合時間であり、ここで混合時間は、ラム停止時間である。

10

20

30

40

50

【表 7 2】

表 7 2

実施例	(phr)	複合材料 水分 (%)	FF	TCU (°C)	混合時間 (s)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端速度 (m/s)	排出温度 (°C)	ブローブ 温度 (°C)	SE (kJ/kg)	エネルギー 効率 %	平均液体放出速度 (kg/kg*分)	平均比出力 (kW/kg)
Ex. 108	58	7.6	66	90	514	60	75	70	0.85	150	124	1613	37.9	0.029	3.1
SG1															
Ex. 108		1.1	35	50	498	35	35-60	NA	NA	136	137	1490			3.1
SG2															
Ex. 109	61	6.6	66	60	636	60	100	90	1.09	155	125	1984	33.6	0.026	3.1
SG1															
Ex. 109		1.0	35	50	358	35	35-60	NA	NA	136	137	1179			3.1
SG2															
Ex. 110	61	1.5	66	75	536	60	80	90	1.09	165	134	2180	37.1	0.037	4.1
SG1															
Ex. 110		0.5	35	50	272	35	35-47	NA	NA	135	141	1055			3.9
SG2															
Ex. 111	61	3.1	66	75	514	60	100	90	1.09	165	134	1836	41.8	0.037	3.6
SG1															
Ex. 111		1.2	35	50	269	35	35-49	NA	NA	133	139	993			3.7
SG2															
Ex. 112	61	7.2	66	75	452	60	100	90	1.09	155	120	1402	46.3	0.036	3.1
SG1															
Ex. 112		1.0	35	50	505	35	35-51	NA	NA	136	139	1552			3.1
SG2															
Ex. 113	55	0.8	66	75	527	60	100	100	1.21	165	153	2079	37.2	0.036	3.9
SG1															
Ex. 113		0.5	35	50	152	35	35-47	NA	NA	135	141	546			3.6
SG2															
Ex. 114	55	5.4	66	75	445	60	100	90	1.09	160	130	1618	40.0	0.036	3.6
SG1															
Ex. 114		1.0	35	50	317	35	35-53	NA	NA	136	135	1061			3.3
SG2															

【0 4 5 7】

加硫ゴム特性は、表 7 3 に列挙している。

10

20

30

40

50

【表 7 3】

表 7 3

実施例	M300	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Ex. 108 SG2	17.9	6.5	0.161
Ex. 109 SG2	19.3	6.2	0.154
Ex. 110 SG2	19	6.2	0.178
Ex. 111 SG1	17.5	6.0	0.189
Ex. 111 SG2	18.5	6.2	0.174
Ex. 112 SG2	18.5	6.2	0.17
Ex. 113 SG2	19.4	6.2	0.135
Ex. 114 SG2	17.8	6.2	0.139

【0 4 5 8】

請求されるプロセスの複合材料から調製された加硫ゴムは、例 X I V、表 6 9 のドライミックス比較のための Dry44 及び Dry45 に勝る、改善された引張応力比を示したことを認めることができる。

【0 4 5 9】

例 X V I：天然ゴム／ケイ素－処理カーボンブラックの多段階プロセス（6 6 L）

下記例は、二段階混合による、天然ゴム(RSS3)及び湿潤ケイ素－処理カーボンブラックを含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを例証している。使用した充填剤は、Cabot社から得たEcoblack(商標)CRX2125ケイ素－処理カーボンブラック(“EB2125”)であり、これは引用により本明細書中に組み込まれている米国特許第6,028,137号に記載されたように調製された。このケイ素－処理カーボンブラックは、STSAの132m²/g、COANの110mL/100g、及びケイ素含量5%を有した。湿潤充填剤は、目標水分率52%～53重量%について、例Iに説明したように調製した。部分的乾燥が、後続の取扱い時に起こり、水分率は47%～49重量%に減少した。この水分率は、目標とされた最終複合材料充填剤の負荷量61phrの計算の基礎であった。Si-69シランカップリング剤(“Si69”; Evonik Industries)を使用し、充填剤の第一の部分と一緒に添加した。

【0 4 6 0】

第一ステージ混合は、4WNローターを装備し、及びミキサー壁と同じ温度にまで加熱されたヒートラムを備える、BB-72ミキサー（容量66L）において実施した。ラム圧は、155barであった。表74(66LZ)又は表75(66LZZ)のプロトコールを使用した。

【表 7 4】

表 7 4

ローター速度 (rpm)	プロトコール 66L Z の説明
50	ゴムのミキサーへの添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでゴムの素練り
60	3/4 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまで混合
60	1/4 充填剤の添加及び 20s 間の混合
Rpm3	混合
60	排出温度よりも 5℃低い温度での 6PPD の添加
Rpm3	目標とされた排出温度までの混合

【表 7 5】

表 7 5

ミキサーRPM	プロトコール 66L ZZ の説明
50	ゴムのミキサーへの添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでゴムの素練り
60	1/2 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加及び 20s 間の混合
Rpm3	混合
60	排出温度よりも 5℃低い温度での 6PPD の添加
Rpm3	目標とされた排出温度までの混合

10

【0 4 6 1】

第一ステージ混合後、複合材料を、固定刃を装備したTSR-125二軸-スクリュウ送出式押出機(Kobelco Kobe Steel Group)内で加工した。第二ステージ混合は、表 7 1 に概説したプロトコール(16L Y)に従い、6 W I ローターを装備したBB-16ミキサー（容量 1 4 . 4 L）において実施した。

20

【0 4 6 2】

加硫ゴムは、表 1 2、1.5L配合Eの方法（1 8 0 s まで混合した配合ステージ 1 を除く）に従い、表 6 7 の配合表(配合表F9)により、配合した。コンパウンドは、圧力 1 0 0 k g / c m² で 3 0 分間硬化した。追加の条件、並びに複合材料は、表 7 6 に列挙した。

30

40

50

【表 7 6】

表 7 6

実施例	混合プロ トコール	複合材料 水分 (%)	FF (%)	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端 速度 (m/s)	排出 温度 (°C)	ブローブ 温度 (°C)	SE (kJ/kg)	エネルギー 効率 %	平均液体放出速度 (kg/kg*分)	平均比出力 (kW/kg)
Ex. 115 SG1	66L Z	10.2	66	60	365	60	85	100	1.85	160	105	1487	39.8	0.041	4.1
Ex. 115-1 SG2	16L Y	0.8	35	50	823	35	35-56	NA	NA	135	137	2172	-	-	2.6
Ex. 115-2 SG2	16L Y	0.5	35	50	926	35	34-55	NA	NA	136	141	2495	-	-	2.7
Ex. 115-3 SG2	16L Y	0.7	35	50	777	35	35-57	NA	NA	135	137	2104	-	-	2.7
Ex. 116 SG1	66L ZZ	8.3	66	60	424	60	80	100	1.85	165	110	1817	35.8	0.039	4.3
Ex. 116-1 SG2	16L Y	0.6	35	50	501	35	35-51	NA	NA	136	141	1546	-	-	3.1
Ex. 116-2 SG2	16L Y	1.3	35	50	517	35	35-51	NA	NA	136	133	1483	-	-	2.9

【0 4 6 3】

加硫ゴム特性は、表 7 7 に列挙した。

10

20

30

40

50

【表 7 7】

表 7 7

実施例	M300	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Ex. 115 SG1	—	—	—
Ex. 115-1 SG2	18.9	6.5	0.148
Ex. 115-2 SG2	19.4	6.4	0.149
Ex. 115-3 SG2	18.9	6.5	0.151
Ex. 116 SG1	—	—	—
Ex. 116-1 SG2	19.7	6.1	0.168
Ex. 116-2 SG2	19.6	6.3	0.164

10

【0 4 6 4】

請求されるプロセスの複合材料から調製された加硫ゴムは、例 X I V、表 6 9 のドライミックス比較のための Dry44 及び Dry45 に勝る、改善された引張応力比を示したことを認めることができる。

【0 4 6 5】

例 X V I I：天然ゴム：ブタジエンゴム（60：40）／カーボンブラック

この例は、天然ゴム(RSS3)及びブタジエンゴムの 60／40 配合物を、目標負荷量 5 1 p h r のカーボンブラック充填剤と共に含有する、複合材料の調製及び加硫ゴムを説明している。使用したカーボンブラックは、VULCAN(登録商標)10HDカーボンブラックであった。湿潤カーボンブラックは、例 I の再湿潤方法により調製し（再び湿らせたカーボンブラック）、水分率 5 7 % を達成した。使用したブタジエンゴムは、両方共 Lanxess, 独
国から得た Buna(登録商標)CB22ブタジエンゴム(“CB22”)、Buna(登録商標)Nd22 EZ(“CB22EZ”)ブタジエンゴム、並びに Zeon Europe 社, 独国の Zeon-Nipol(登録商標)1250 H BR(“1250H”)であった。

20

【0 4 6 6】

天然ゴム、ブタジエンゴム、及びカーボンブラックを、BB-16ミキサーへ個別に装填した。表 7 8 は、乾式混合(16L Q)及び湿潤充填剤との混合(16L R及び16L S)のプロトコールを提供している。

30

【表 7 8】

表 7 8

方法	プロトコール 16L Q (乾式) 6WI ローター ラム圧=6.6bar	プロトコール 16L R 4WN ローター ラム圧=112bar	プロトコール 16L S 6WI ローター ラム圧=6.6bar
エラストマ ー添加	0s	0s	0s
充填剤添加	30s で 1/2 充填剤 ; 60s で 1/2 充填剤	120s/110℃で 3/4 充填剤 ; 120s 又は 125℃-130℃で 1/4 充填剤	120s/110℃で 3/4 充填剤 ; 120s 又は 125℃-130℃で 1/4 充填剤
スモールズ 添加	120℃		
排出	var	var	var

40

【0 4 6 7】

特定の複合材料は、追加の混合ステージに供した。第二混合ステージの前に、第一ステージから送出された複合材料は、ローラーヘッドを装備した二軸スクリュウ送出式押出機(TSR-125, Kobelco Kobe Steel Group)を通り、得られたシートは手作業で切断するか、又は固定刃を備える二軸-スクリュウ送出式押出機(TSR-125, Kobelco Kobe Steel Gr

50

oup)を通り、これを複合材料を加工する為に使用するかのいずれかで通過させた。第一及び第二ステージ混合の間の時間期間は、2時間未満であるように限定した。第二ステージ混合は、プロトコル表71(16LY)に従い、6WIローターを装備したBB-16ミキサー(容量14L)において実施した。第二ステージバッチ中の6PDDは、ミキサー温度が120～130℃で添加した。

【0468】

追加の条件、並びに複合材料の特性は、表79に概説した。Ex.122に関して、湿潤充填剤の部分的乾燥は、充填剤の負荷量54phrを生じた。

【表79】

試料	BR 型	混合プロトコル	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	先端速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率%	平均液体放 出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg	平均比 出力
Dry46	CB22	16L Q	72	50	135	140	50	0.62	--	--	--	635	4.7
Ex. 117	CB22	16L R	68	90	542	160	80	0.99	2.3	65.4	0.049	1646	3.0
Ex. 118	CB22	16L R	68	75	624	160	90	1.12	1.87	59.3	0.043	1836	2.9
Ex. 119*	CB22	16L R/ 16L Y	68/ 35	90/50	446 /458	165/ 135	80/ 35-60	0.99	2.67 /--	61.4 /--	0.061 /--	1774 /1406	4.0 /--
Ex. 120*	CB22	16L S/ 16L Y	66/ 35	90/50	591 /494	160 /120	75/ 40-120	0.93	1.99 /--	56.2 /--	0.046 /--	1972 /1854	3.3 /--
Ex. 121*	CB22EZ	16L R/ 16L Y	68/ 35	90/50	547 /411	160/ 129	80/ 35-57	0.99	2.66 /--	66.6 /--	0.049 /--	1637 /1360	3.0 /--
Ex. 122*	1250H	16L R/ 16L Y	68/ 35	90/50	495 /418	160/ 129	80/ 35-60	0.99	4.14 /--	72.9 /--	0.053 /--	1438 /1122	2.9 /--

* 二段階混合

第二ステージ混合条件又は結果を指す “/” の後の値を除いて、全ての値は、第一ステージ混合を指す。

【0469】

加硫ゴムは、表 1 2、1.6L 配合 D に従い (Ex.117 及び Ex.118 に関する、BR-1600 ミキサーで、150 s、TCU 温度 = 50 °C、ローター速度 80 rpm、充填率 70 % での、最初の素練りステージを除く)、表 1 1 の配合表で配合した。これらのコンパウンドは、表 7、C2 の方法に従い硬化した。

【0470】

加硫ゴム特性は、表 80 に示している。

【表 80】

表 80

試料	BR 型	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry46	CB22	0.162	3.7	16.9	4.6
Ex. 117	CB22	0.156	2.7	14.3	5.3
Ex. 118	CB22	0.16	3.1	16.0	5.3
Ex. 119	CB22	0.153	2.7	14.8	5.4
Ex. 120	CB22	0.143	3.1	15.6	5.1
Ex. 121	CB22EZ	0.153	2.9	15.6	5.4
Ex. 122	Nipol 1250H	0.157	2.9	15.9	5.6

10

【0471】

Dry46 と比べ、湿潤カーボンブラック充填剤から作製された複合材料は、一段階又は二段階プロセスのいずれによるかにかかわらず、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じた。

20

【0472】

例 X V I I I : 天然ゴム : ブタジエン (80 : 20) / カーボンブラック

この例は、天然ゴム (RSS3) 及びブタジエンゴムの 80 / 20 配合物を、負荷量 51 phr 又は 46 phr を目標とするカーボンブラック充填剤と共に含有する、複合材料の調製及び加硫ゴムを説明している。使用したカーボンブラックは、VULCAN (登録商標) 10HD カーボンブラックであった。湿潤カーボンブラックは、例 I の再湿潤方法により調製し (再び湿らせたカーボンブラック)、水分率 57 % を達成した。使用したブタジエンゴムは、Buna (登録商標) CB22 ブタジエンゴム、Lanxess、独国であった。

30

【0473】

天然ゴム、ブタジエンゴム、及びカーボンブラックは、BB-16 ミキサーへ、個別に装填した。混合は、表 78 のプロトコールに従い実行した (非湿潤カーボンブラックに関して 16L Q、並びに湿潤カーボンブラックに関して 16L R 及び 16L S)。特定の複合材料は、例 X I V に説明したように、追加の混合ステージに供した。追加の条件、並びに複合材料特性は、表 81 及び表 82 に概説した。TGA 測定結果により確定された充填剤収量損失は、< 10 % であった。

40

50

【表 8 1】

表 8 1

試料	phr	混合プロトコル	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	複合材料 水分%	ローター 速度 (rpm)	先端速度 (m/s)	エネルギー 効率%	平均液体 放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg	平均比出力 (kW/kg)
Dry47	51	16L Q	72	50	149	140	--	50	0.62	--	--	751	5.0
Ex. 123	51	16L R	68	90	491	160	4.55	80	0.99	62.9	0.045	1616	3.3
Ex. 124*	51	16L R/ 16L Y	68/35	90/50	491 /469	160/ 122	4.55 /0.65	80/35-60	0.99/-	--	--	1616 /1371	3.3 /-

* 二段階混合：第二ステージ混合条件又は結果を指す“/”の後の値を除いて、全ての値は、単独のステージ又は第一ステージ混合を指す。

10

20

30

40

50

【表 8 2】

表 8 2

試料	phr	混合プロトコール	TCU 温度 (°C)	混合時間 (s)	排出温度 (°C)	複合材料水分 (%)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	ブローブ温度 (°C)	エネルギー効率 %	平均液体放出速度 (kg/kg*分)	SE (kJ/kg)	平均比出力 (kW/kg)
Dry48	46	16L Q	72	50	108	142	NA	50	50	170	NA	NA	647	6.0
Ex. 125*	51	16L S	66	75	538	157	3.01	80	100	121	47.0	0.050	2300	4.3
		/16L Y	/35	/75	410	/125	/0.78	/45	/45-60	/134	---	---	/1102	---
Ex. 126	46	16L S	66	90	553	160	2.59	80	80	119	46.4	0.044	2109	3.8
		/*16L Y	/35	/50	/492	/121	/0.34	/60	/60-90	/134	---	---	/1770	---

*二段階混合；第二ステージ混合条件又は結果を指す “/” の後の値を除いて、全ての値は、単独のステージ又は第一ステージ混合を指す。

【0 4 7 4】

加硫ゴムは、表 1 2、1.6L 配合 D の方法に従い (Ex. 123 に関する、1 5 0 s、T C U 温度 = 5 0 °C、ローター速度 8 0 r p m での、最初の素練りステージを除く)、表 1 1 の配合表で配合した。これらのコンパウンドは、表 7、C2 の方法に従い硬化した。

【0 4 7 5】

加硫ゴム特性は、表 8 3 に示している。

10

20

30

40

50

【表 8 3】

表 8 3

試料	BR 型	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry47	CB22	0.166	3.7	17.9	4.8
Ex. 123	CB22	0.181	2.8	15.8	5.7
Ex. 124	CB22	0.177	2.9	16.6	5.7
Dry48	CB22	0.158	3.1	15.4	4.9
Ex. 125	CB22	0.148	3.1	16.8	5.4
Ex. 126	CB22	0.139	2.8	15.3	5.5

10

【0 4 7 6】

湿潤カーボンブラック充填剤から作製された複合材料は、Dry47及びDry48と比べ、増加した引張応力比及び／又は低下した $\tan \delta$ を有する加硫ゴムを生じた。

【0 4 7 7】

例 X I X：天然ゴム：ブタジエン：スチレン－ブタジエンゴム（60：20：20）／カーボンブラック

この例は、天然ゴム(RSS3)、ブタジエンゴム、及び s－スチレンブタジエンゴムの 60／20／20 配合物を、負荷量 51 phr を目標とするカーボンブラック充填剤と共に含有する、複合材料の調製及び加硫ゴムを説明している。使用したカーボンブラックは、VULCAN(登録商標)10HDカーボンブラックであった。湿潤カーボンブラックは、例 I の再湿潤方法により調製し（再び湿らせたカーボンブラック）、水分率 57% を達成した。使用したブタジエンゴムは、Buna(登録商標)CB22ブタジエンゴム(“CB22”)又はZeon Europe社、独国からのZeon-Nipol(登録商標)1250H BR(“1250H”)であり、及び使用した s－SBRは、Lanxess, 独国のBUNA(登録商標)VSL 4525-0 S-SBR(“4525”)であった。TGA測定結果により確定された充填剤収量損失は、<10%であった。

20

【0 4 7 8】

天然ゴム、ブタジエンゴム、s－SBR、及びカーボンブラックは、BB-16ミキサーへ個別に装填した。混合は、表 7 8 のプロトコールに従い実行した(非湿潤カーボンブラックに関して16L Q、並びに湿潤カーボンブラックに関して16L R又は16L S)。第二ステージTCU温度が表 8 4 に指定される以外は、特定の複合材料は、例 X I V に説明したように、追加の混合ステージに供した。追加の条件、並びに複合材料特性は、表 8 4 に概説した。

30

40

50

【表 8 4】

表 8 4

試料	BR 型	混合プロトコル	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	先端速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率%	平均液体 放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg	平均比出力 (kW/kg)
Dry49	CB22	16L Q	72	50	115	141	50	0.62	--	--	--	595	5.2
Ex. 127	CB22	16L R	68	90	530	160	80	0.99	5.21	64.2	0.046	1551	2.9
Ex. 128	1250H	16L R	68	90	485	160	80	0.99	6.04	70.2	0.050	1385	2.9
Ex. 129	CB22	16L R	68/35	90	530	160	80	0.99	5.21	64.2	0.046	1551	2.9
		/16L Y		/50	/431	/122	/35-60		/1.17	/-	/-	/1210	/-
Ex. 130 ¹	1250H	16L S/ 16L Y	66/35	90/ 75	407 /488	157 /125	80/ 35-60	0.99	5.92 /2.76	59.0 /-	0.045 /-	1739 /898	4.3 /-

*二段階混合；第二ステージ混合条件又は結果を指す“/”の後の値を除いて、全ての値は、単独のステージ又は第一ステージ混合を指す。

¹第一ステージは、ラム圧=6.6bar で実行した

【0 4 7 9】

複合材料は、表 1 2、1.6L 配合 D の方法に従い(湿潤充填剤一段階混合の Ex.127 及び Ex. 128 に関する、1 5 0 s、TCU 温度 = 5 0 °C、充填率 7 0 %、及びローター速度 8 0 r p m での、最初の素練りステージを除く)、表 1 1 の配合表で配合した。これらのコンパウンドは、表 7 の方法、C2 に従い硬化した。加硫ゴム特性は、表 8 5 に示している。

10

20

30

40

50

【表 8 5】

表 8 5

試料	BR 型	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry49	CB22	0.199	3.3	16.1	4.9
Ex. 127	CB22	0.184	2.7	14.6	5.4
Ex. 128	1250H	0.175	2.6	14.2	5.4
Ex. 129	CB22	0.182	2.7	14.5	5.5
Ex. 130	1250H	0.168	2.6	14.7	5.7

10

【0 4 8 0】

湿潤カーボンブラック充填剤から作製された複合材料は、Dry49と比較して、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じたことを認めることができる。

【0 4 8 1】

例 X X：天然ゴム／カーボンブラック複合材料及び加硫ゴム－特徴決定

この例は、天然ゴム複合材料中に分散された炭素-含有充填剤及び対応する加硫ゴムの特徴を説明している。特徴は、ペイン効果及びマクロ分散を含む。

【0 4 8 2】

追加のカーボンブラック／天然ゴム試料は、以下のように調製した。使用した天然ゴムは、標準グレードの天然ゴムRSS3又はSMR20(Ex.140)であり、及び使用したカーボンブラックは、V7Hカーボンブラックであった。このカーボンブラックは、例Iに説明したように練磨し且つ再び湿らせ、55～60重量%の範囲の水分率を有する湿潤カーボンブラックペレットを提供した。

20

【0 4 8 3】

複合材料は、以下の表 3 (1.6L G、BR-1600で、Ex.140)、表 8 6 (BB-72ミキサー、Ex.131)、表 8 7 (BB-72ミキサー、Ex.141、Ex.142、Ex.143、及びEx.144)の第一ステージプロトコールに従い混合した。特定の複合材料は、例 X Vに説明したように、表 7 1 のプロトコール(16L Y)に従い、第二ステージ混合に供した。追加の条件及び目標とされた負荷量、並びに複合材料特性は、表 8 8 に概説している。

【表 8 6】

30

表 8 6

ミキサーrpm	説明
60	ゴムのミキサーへの添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでゴムの素練り
60	1/2 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加
Rpm3	155℃までの混合
60	6PPD の添加
Rpm3	目標排出温度までの混合

40

50

【表 8 7】

表 8 7

ミキサーRPM	説明
45	ゴムのミキサーへの添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでのゴムの素練
60	1/2 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加及び 20s の間の混合
Rpm3	155℃までの混合
60	6PPD の添加
Rpm3	目標排出温度までの混合

10

20

30

40

50

【表 8 8】

試料	phr	混合プロトコール	ローター	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ブロー 温度	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端速度 (m/s)	複合材料 水分%	比エネルギー kJ/kg	平均比出力 kW/kg
Ex. 131 SG1	51	0	4WN	66	90	649	170		80	80	80	1.49	2.7	2281	3.5
Ex. 131-1 SG2	51	16L Y	6WI	40	50	240	128	117	35	35-45	N.A	0.42-0.56	1.6	539	2.2
Ex. 131-2 SG2	51	16L Y	6WI	40	50	360	132	126	35	35-45	N.A	0.42-0.62	0.7	1085	3.0
Ex. 140	62	1.6L G	2WL	70	85	487	160	160	105	105	105	0.56	0.7	1793	3.7
Ex. 141*	51	表 87 /16L Y	4WN/ 6WI	66/ 40	90 /50	392 /480	175/ 138	128 /134	45 /35	80 /35-55	80 NA	1.49 /0.42-0.66	3.0 /1.2	1730 /1272	4.4 /3.2
Ex. 142*	56	表 87 /16L Y	4WN/ 6WI	66/ 40	75 /50	517 /480	175/ 136	126 142	45 35	70 35-50	70 NA	1.30 /0.42-0.62	3.3 /0.5	2024 /1324	3.9 /2.5
Ex. 143*	51	表 87 /16L Y	4WN/ 6WI	66/ 40	75 /50	620 /480	175/ 137	141 146	45 35	70 35-50	70 NA	1.30 /0.42-0.62	0.6 /0.5	2455 /1455	3.9 /2.3
Ex. 144*	51	表 87 /16 Y	4WN/ 6WI	66/ 40	75 /50	508 /480	175/ 137	128 138	45 35	80 35-50	80 NA	1.49 /0.42-0.62	2.7 /1.0	2115 /1545	3.5 /2.5

*二段階混合：“/”の後の全ての値は、第二ステージ混合条件又は結果を指す。

【0 4 8 4】

複合材料は、表 1 1 の配合表及び表 1 2、1.5L 配合Eに示したプロトコールにより加硫ゴムを形成するように、配合した(表 6、1.6L 配合Aのプロトコールで配合したEx.140を除く)。加硫ゴム特性は、表 8 9 に示している。

10

20

30

40

50

【表 8 9】

表 8 9

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Ex. 131 SG1	--	--	--	--
Ex. 131-1 SG2	0.195	2.35	14.20	6.0
Ex. 131-2 SG2	0.191	2.36	14.70	6.2
Ex. 140	0.192	4.29	23.63	5.5
Ex. 141	0.185	2.50	15.00	6.0
Ex. 142	0.207	2.84	17.00	6.0
Ex. 143	0.197	2.64	15.50	5.9
Ex. 144	0.174	2.62	16.10	6.1

【0 4 8 5】

Ex.190：ケイ素ー処理カーボンブラック充填剤(EB2125)は、例XIVに説明したように水分52～53%に湿らせ、これを、天然ゴム中に目標負荷量56phrで混合した。第一ステージ混合は、4WNローターを装備し及びラム圧6.6barのBB-16ミキサーにおいて実施した。TCU温度50℃、充填率66%を使用した。天然ゴムは、ミキサーに60rpmで最初に添加し、3/4の湿潤充填剤及びSi69を、110℃で添加し、且つローター速度を、混合のために120rpmに増大した。その後130℃で、残りの1/4の充填剤を添加した。6PPDを、154℃で添加し、166℃で排出した。混合時間は642sであり、得られる複合材料は、3.8%の水分を有した。素練りステージは、BR-1600ミキサーで、TCU温度50℃、充填率70%、ローター速度80rpmで適用し、且つ150℃で排出した。その後複合材料を、表6、1.6L配合Cの方法に従い（ステージ1の充填率＝68%を除く）、表67の配合表(配合表F9)で配合した。コンパウンドは、表7、C2の方法に従い硬化した。

【0 4 8 6】

追加の液体マスターバッチ(“LMB”)の比較例は、米国特許第8,586,651号に開示された方法を基に、カーボンブラックスラリーを、天然ゴムラテックスと混合することにより調製した。充填剤及び負荷量は、表90に示している。

【表 9 0】

表 9 0

試料	CB	phr
LMB4	N772	58
LMB5	N550	52

【0 4 8 7】

複合材料特徴

複合材料の特徴は、レオロジー特性（ペイン効果）及びマクロ分散特性の組合せから決定した。

【0 4 8 8】

レオロジー特性は、ゴムプロセス分析装置(RPA；D-RPA 3000、MonTech Rubber Testing Solutions)により決定した。試料(5g)を、ゴム複合材料から切断した。温度を、100℃に設定し、剪断周波数1Hzを、本試験手順を通じて使用した。試験プログラムは、5分間静的であり、その後100%歪みで剪断10サイクル、引き続き0.1%歪みで60分間、及び最後に0.1～200%歪みで歪掃引した。ペイン比は、0.1%歪みでの動的貯蔵弾性率(G')の、200%歪みでの G' に対する比、すなわち $G'(0.1\%) / G'(200\%)$ から計算した。50%歪みでの G' である $G'(50\%)$ も記録した。ペイン差は、0.1%歪みでの動的貯蔵弾性率(G')と200%歪みでの G' の差分

、すなわち $G' (0.1\%) - G' (200\%)$ から計算した。

【0489】

マクロ分散特徴は、以下のように決定した。複合材料は、4℃で10～14日間貯蔵した。クリオミクロトーム切片（厚さ1μm）を、PTPC PowerTomeウルトラミクロトーム装置(RMC Boeckeler)上で、ダイヤモンドナイフにより切断した。このスライスを、視野0.55mm²で、0.65μm／ピクセルの解像度の透過光学画像のために、ガラススライド上に平らに置いた。各試料につき少なくとも10の光学画像を獲得し、各画像は、同じ試料の異なるスライスから撮った。

【0490】

これらの画像を、ガウスぼかしを基にした偽フラットフィールド補正により、画像の平らでない背景を最初に補正することにより処理した。この画像ノイズは、エッジ保存バイラテラルフィルタを用いて減少し、並びに必要な場合には、画像コントラスト増強を適用する。画像中の暗被写体及び明被写体は、各々、粒子及びボイドを表す。マクロ分散に関する用語「粒子」は、カーボンブラック凝集の被覆面積を表すことが意図され、並びに単独のカーボンブラック凝塊を形成する「一次粒子」とは区別される。これらの被写体は、好適な大域的又は小域的閾値処理を使用することによる画像のセグメンテーションにより画像から分離され、これらは各々、粒子及びボイドを表す2つの二値画像を作製する。画像のフィルタリング及びセグメンテーションは、セグメンテーションされた画像と当初の画像の間で、ボイド及び粒子の輪郭が、目視比較により良好に規定されることを確実にするように最適化した。次に粒子のサイズ分布を、それらの各二値画像から分析した。粒子のサイズは、二値画像中の対応する被写体の面積相当直径を用いて決定し、ここで面積相当直径は以下である：

$$\text{面積相当直径} = (4 * \text{暗被写体の面積} / \pi)^{1/2}。$$

【0491】

解像できる面積相当直径の最小は、2μmである。粒子数の重み付き分布及び面積の重み付き分布の両方を、計算した。単位画像面積当たりの粒子の絶対数、並びに画像中の粒子の面積の百分率を、コンピュータで計算した。加えて同じ試料からの全ての画像を解析した後、粒子分布の統計解析を実行した。サイズ分布の規定された累積パーセンタイル（例えばd₉₀）で報告された粒子サイズは、同じ試料について測定した個別の分布の全ての平均値として報告した。

【0492】

複合材料特徴は、ペイン比、ペイン差、 $G' (50\%)$ 、粒子>2μmからの面積%（[面積相当直径≥2μmを有する粒子の総面積]／[総画像面積]×100により決定）、及びd₉₀粒子サイズ、重み付き面積（複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径（μm）のd₉₀により決定）により評価した。測定した複合材料の特徴は、表91に示している。

10

20

30

40

50

【表 9 1 - 1】

表 9 1

試料	エラストマー	粒子>2 μ mから の面積 % (B)	1.25*B	d ₅₀ 粒子サイズ (μ m), 面積重み付き (A)	G' (0.1%) (kPa)	G' (50%) (kPa)	G' (200%) (kPa)	0.1*G' (50%)	ペイン比	ペイン差 (kPa)
Dry1	SMR20	15.80	19.75	30.70	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Dry4	SMR20	7.62	9.53	27.20	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Dry12	SMR20	5.66	7.08	20.45	1627.2	168.7	57.5	16.9	28.3	1569.7
Dry13	SMR20	11.07	13.84	30.13	1838.9	192.3	64.6	19.2	28.5	1774.3
Dry14	SMR20	10.68	13.35	23.15	2282.4	206.3	65.6	20.6	34.8	2216.8
Dry15	SMR20	10.82	13.53	25.45	2446.7	220.4	76.5	22.0	32.0	2370.2
Dry16	SMR20	4.38	5.48	15.40	355.8	164.8	36.1	16.5	9.9	319.7
Dry17	SMR20	4.63	5.79	21.49	1469.7	164.6	54.5	16.5	27.0	1415.2
Dry18	SMR20	1.48	1.85	15.63	633.7	179.8	47.4	18.0	13.4	586.3
Dry19	SMR20	10.88	13.60	24.96	446.4	142.8	43.0	14.3	10.4	403.4
Dry21	RSS3	33.89	42.36	50.81	1831.2	270.4	79.2	27.0	23.1	1752.0
Dry47	RSS3/CB22 80/20	N/A	N/A	N/A	1681.9	232.9	48.2	23.3	34.9	1633.7
Dry46	RSS3/CB22 60/40	N/A	N/A	N/A	1839.7	224.3	47.1	22.4	39.1	1792.6
Dry49	RSS3/CB22/ VSL 4525-0 60/20/20	N/A	N/A	N/A	1765.1	228.7	46.2	22.9	38.2	1718.9
Comp1	SMR20	6.22	7.78	30.00	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Comp2	SMR20	12.09	15.11	59.50	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Comp7	SMR20	4.04	5.05	40.71	1295.4	193.4	80.1	19.3	16.2	1215.3
Comp8	SMR20	10.95	13.69	36.49	1099.0	187.3	78.8	18.7	14.0	1020.2
Comp9	SMR20	2.48	3.10	27.67	438.2	158.3	37.5	15.8	11.7	400.7
Comp10	SMR20	3.31	4.14	28.66	1030.3	277.4	82.9	27.7	12.4	947.4
Ex. 14	SMR20	12.71	15.89	13.23	1129.4	320.1	90.0	32.0	12.6	1039.4
Ex. 15	SMR20	8.24	10.30	11.54	1133.6	294.5	86.5	29.5	13.1	1047.1
Ex. 16	SMR20	5.82	7.28	12.71	1896.1	322.2	108.8	32.2	17.4	1787.3
Ex. 17	SMR20	6.00	7.50	12.80	2063.8	337.3	114.3	33.7	18.1	1949.5
Ex. 18	SMR20	6.59	8.24	13.78	2220.5	366.8	131.6	36.7	16.9	2088.9
Ex. 19	SMR20	6.94	8.68	17.21	2244.6	366.3	129.2	36.6	17.4	2115.4

10

20

30

40

50

【表 9 1 - 2】

試料	エラストマー	粒子>2 μ mからの面積% (B)	1.25* $B_{d_{90}}$ 粒子サイズ(μ m), 面積重み付き (A)	G' (0.1%) (kPa)	G' (50%) (kPa)	G' (200%) (kPa)	0.1*G' (50%)	ペイン比	ペイン差 (kPa)
Ex. 20	SMR20	2.50	3.13	511.3	223.6	47.1	22.4	10.9	464.2
Ex. 21	SMR20	2.74	3.43	519.0	228.3	47.0	22.8	11.0	472.0
Ex. 22	SMR20	9.84	12.30	1477.4	327.1	103.0	32.7	14.3	1374.4
Ex. 23	SMR20	8.19	10.24	1045.7	281.6	84.5	28.2	12.4	961.2
Ex. 24	SMR20	9.79	12.24	1549.1	335.9	106.0	33.6	14.6	1443.1
Ex. 26	SMR20	3.12	3.90	716.4	261.4	69.5	26.1	10.3	646.9
Ex. 27	SMR20	6.78	8.48	589.4	230.9	57.7	23.1	10.2	531.7
Ex. 28	SMR20	7.87	9.84	745.7	248.5	66.0	24.9	11.3	679.7
Ex. 68	RSS3	7.85	9.81	1615.7	315.1	100.9	31.5	16.0	1514.8
Ex. 71	RSS3	24.85	31.06	1990.9	386.7	120.7	38.7	16.5	1870.2
Ex. 131 SG1	RSS3	25.85	32.31	1761.7	369.1	114.3	36.9	15.4	1647.4
Ex. 131-1 SG2	RSS3	11.94	14.93	1708.6	364.0	108.7	36.4	15.7	1599.9
Ex. 131-2 SG2	RSS3	6.72	8.40	1658.3	351.6	104.1	35.2	15.9	1554.2
Ex. 140	SMR20	8.68	10.85	1905.2	336.5	120.6	33.7	15.8	1784.6
Ex. 141	RSS3	11.54	14.43	1579.0	354.5	112.3	35.5	14.1	1466.7
Ex. 142	RSS3	10.38	12.98	2306.0	365.6	120.6	36.6	19.1	2185.4
Ex. 143	RSS3	31.55	39.44	1806.5	318.0	91.7	31.8	19.7	1714.8
Ex. 144	RSS3	16.56	20.70	1716.2	323.2	101.8	32.3	16.9	1614.4
Ex. 124	RSS3/CB22 80/20	N/A	N/A	2581.3	341.7	112.7	34.2	22.9	2468.6
Ex. 122	RSS3/ NIPOL 1250H 60/40	13.96	17.45	1862.5	301.7	109.0	30.2	17.1	1753.5
Ex. 130	RSS3/NIPOL 1250H/VSL 4525-0 60/20/20	N/A	N/A	1628.5	296.5	99.5	29.7	16.4	1529.0
LMB1		0.20		1620.3	204.5	81.5	20.5	19.9	1538.8
LMB2		0.39		1013.7	278.6	93.9	27.9	10.8	919.8
LMB3		0.34		1301.4	295.6	106.0	29.6	12.3	1195.4

10

20

30

40

50

【表 9 1 - 3】

試料	エラストマー	粒子>2μmからの面積% (B)	1.25*B	d ₉₀ 粒子サイズ (μm), 面積重み付き (A)	G' (0.1%) (kPa)	G' (50%) (kPa)	G' (200%) (kPa)	0.1*G' (50%)	ペイン比	ペイン差 (kPa)
LMB4		0.24		8.49	349.4	178.4	39.2	17.8	8.9	310.2
LMB5		0.64		6.59	812.0	281.3	86.0	28.1	9.4	726.0

10

20

30

40

【0 4 9 3】

請求されるプロセスにより調製された複合材料は、乾式混合した複合材料とは異なるレオロジー挙動を示す。より具体的には、レオロジー挙動は、以下の関係にまとめることができる：

$$G' (0.1\%) / G' (200\%) \leq 0.1 \cdot G' (50\%) - y$$

値 y は、7～10 の範囲であることができる。表 9 1 のデータから、G' (50%) により示されるような、補強の類似レベルで、例証的複合材料は、列挙された y 値のいずれかで、より低いペイン比を示すことを認めることができる。更に、類似のレベルのペイン比と比較する場合、例証的複合材料は、ドライミックス複合材料よりもより高い補強を示す。

50

【0494】

マクロ分散特徴は、以下の関係によりまとめることができる：

$$A \leq 1.25 \cdot B + x$$

式中：

Aは、複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径（ μm ）の d_{90} であり、並びに

Bは、〔面積相当直径 $\geq 2\mu\text{m}$ を有する粒子の総面積〕／〔総画像面積〕 $\times 100\%$

式中、 $B \geq 1\%$ 、及び x は、 $15 \sim 20$ の範囲の数値である。

【0495】

B及び x に関する列挙された値のいずれかで、表91のデータは、これらの例証的複合材料は、液体マスターバッチ試料と比べ、 $2\mu\text{m}$ よりも大きい粒子のより高い濃度を有することを示す。それにもかかわらず、例証的複合材料は、表8及び表13のデータにより認めることができるように、液体マスターバッチ試料のものと同等の、 $M300/M100$ 及び最大 $\tan\delta$ の特性を示す。

【0496】

比較例は、例証的複合材料とは明確に異なるマクロ分散を有し、これは、 $2\mu\text{m}$ からと同等の面積%で、より大きい粒子サイズ d_{90} を示し；すなわち、 $2\mu\text{m}$ より大きい粒子からと同等の面積%について、比較例の粒子のサイズ（面積相当直径）は、著しく大きいことを示す。

【0497】

加硫ゴム特徴

加硫ゴムの特徴は、抵抗率及びマクロ分散の特性の組合せから決定した。電気抵抗率 R （ $\text{ohm} \cdot \text{cm}$ ）は、ASTM D991(Rubber Property Volume Resistivity of Electrically Conductive Antistatic Products)に従い測定した。使用した装置は、標準 $3'' \times 5''$ 試料を測定するためにデザインされた、モデル831 Volume Resistivity Test Fixture(Electro-tech Systems社；パーカシー, PA)、及び出力 $0 \sim 3500\text{V}$ 及び最大 8.5mA のAcopian電源、モデルP03.5HA8.5を含んだ。2つのTenmaマルチメーター(TENMA(登録商標)72-1055 Bench Digital Multimeter；Newark, ミシサガ, オンタリオ州)を使用し、試験方法に説明したように4ポイント抵抗測定の設定のために各々電圧及び電流を測定した。加硫ゴムのマクロ分散特性は、試料を、室温で測定し、且つ低温貯蔵を必要としなかったことを除いて、複合材料について説明したように得た。

【0498】

表92は、加硫ゴムの抵抗率及びマクロ分散の特性を列挙している。

10

20

30

40

50

【表 9 2 - 1】

表 9 2

試料	エラストマー	CB (phr)	COAN BET (m ² /g)	STSA (m ² /g)	BET/STSA	δ (nm)	Ln (R)	(Ln (R) - 3.8) / (0.28 * δ)	粒子数 / mm ² > 4 μm (ν)	0.0004 * ν
Dry1	SMR20	50	101 140	129	1.1	7.3	5.5	0.83	297	0.12
Dry4	SMR20	50	101 140	129	1.1	7.3	4.9	0.54	154	0.06
Dry12	SMR20	50	101 140	129	1.1	7.3	5.1	0.64	46	0.02
Dry13	SMR20	50	100 166	150	1.1	6.2	5.1	0.75	80	0.03
Dry17	SMR20	50	102 124	112	1.1	8.2	5.0	0.52	15	0.01
Dry19	SMR20	40	88 83	76	1.1	19.5	9.0	0.95	326	0.13
Dry21	RSS3	51	102 124	112	1.1	8.2	4.8	0.42	7	0.00
Dry47	RSS3/CB22 80/20	51	101 140	129	1.1	7.0	4.9	0.58	2667	1.07
Dry46	RSS3/CB22 60/40	51	101 140	129	1.1	7.0	4.8	0.53	2180	0.87
Dry49	RSS3/CB22 /VSL 4525-0 60/20/20	51	101 140	129	1.1	7.0	4.4	0.30	1029	0.41
Comp1	SMR20	50	101 140	129	1.1	7.8	5.8	0.92	424	0.17
Comp2	SMR20	50	101 140	129	1.1	10.7	5.4	0.53	451	0.18
Comp7	SMR20	50	101 140	129	1.1	7.3	4.8	0.49	142	0.06
Comp8	SMR20	50	100 166	150	1.1	6.2	5.5	0.98	337	0.13
Comp10	SMR20	50	102 124	112	1.1	8.2	4.2	0.17	56	0.02
Ex. 14	SMR20	41	100 166	150	1.1	9.0	8.1	1.70	1149	0.46
Ex. 15	SMR20	41	100 166	150	1.1	9.0	8.2	1.74	544	0.22
Ex. 22	SMR20	50	102 124	112	1.1	8.2	6.8	1.31	688	0.28
Ex. 23	SMR20	43	102 124	112	1.1	11.1	7.7	1.26	215	0.09
Ex. 24	SMR20	50	102 124	112	1.1	8.2	6.9	1.35	406	0.16
Ex. 27	SMR20	40	88 83	76	1.1	19.5	11.6	1.43	521	0.21
Ex. 28	SMR20	45	88 83	76	1.1	16.3	10.2	1.40	488	0.20
Ex. 68	RSS3	51	102 124	112	1.1	8.2	6.1	1.01	76	0.03
Ex. 71	RSS3	51	102 124	112	1.1	8.2	6.6	1.22	228	0.09
Ex. 131	RSS3	51	102 124	112	1.1	8.2	N/A	N/A	N/A	N/A
SG1*										
Ex. 131-1	RSS3	51	102 124	112	1.1	8.2	6.2	1.07	86	0.03
SG2										

10

20

30

40

50

【表 9 2 - 2】

試料	エラストマー	CB (phr)	COAN BET (m^2/g)	STSA (m^2/g)	BET/STSA	δ (nm)	Ln(R)	(Ln(R)-3.8) /(0.28* δ)	粒子数/mm ² >4 μm (ν)	0.0004* ν
Ex. 131-2 SG2	RSS3	51	102	124	112	1.1	8.2	1.16	168	0.07
Ex. 140	SMR20	62	102	124	112	1.1	4.4	1.23	679	0.27
Ex. 141	RSS3	51	102	124	112	1.1	8.2	1.23	181	0.07
Ex. 142	RSS3	56	102	124	112	1.1	6.1	1.42	318	0.13
Ex. 143	RSS3	51	102	124	112	1.1	8.2	1.30	272	0.11
Ex. 144	RSS3	51	102	124	112	1.1	8.2	1.32	95	0.04
Ex. 124	RSS3/CB22 80/20	51	101	140	129	1.1	7.0	1.47	391	0.16
Ex. 122	RSS3/ NIPOL 1250H 60/40	51	101	140	129	1.1	7.0	1.65	267	0.11
Ex. 130	RSS3/NIPOL 1250H/VSL 4525-0 60/20/20	51	101	140	129	1.1	7.0	1.51	98	0.04
LMB1		41	100	166	150	1.1	9.0	1.26	53	
LMB2		43	102	124	112	1.1	11.1	0.84	26	
LMB3		50	102	124	112	1.1	8.2	0.96	43	

* ステージ 1 中間体は硬化しなかった。

【0 4 9 9】

本発明の複合材料から調製された加硫ゴムに関して、抵抗率及びマクロ分散の特性は、以下の関係を有したことが認められた：

$$[\ln(R) - 3.8] / [0.28 * \delta] \geq 0.0004 * \nu + 0.9,$$

式中、デルタ (δ) は、下記式に従い計算した：

$$\delta = (6000 \cdot [0.806 \cdot \phi^{-1/3} \beta^{-1/3} - 1] / \rho S) \times \beta^{1.43}$$

ここで：

ϕ = 複合材料中のカーボンブラックの体積分率、

S = カーボンブラックの BET 表面積 (m^2/g)、

10

20

30

40

50

ρ = カーボンブラック密度、 1.8 g/cm^3 と推定される

$\beta = \phi_{eff} / \phi$ 、

ϕ_{eff} は、以下のから計算されたオクルードされたゴムを考慮した、カーボンブラックの有効体積分率であり： $\phi_{eff} = \phi [1 + (0.0181 * COAN)] / 1.59$ 、ここで $COAN$ は、ASTM D3493 により決定されたカーボンブラックの圧縮油吸収量である。

り；並びに

【0500】

加硫ゴム中の大型粒子の濃度は、 v により示され、面積相当直径 $> 4 \mu\text{m}$ を有する粒子の 1 mm^2 当たりの数である。例証的加硫ゴムの $(\ln(R) - 3.8) / (0.28 * \delta)$ 値は、列挙された v 値のいずれについても、ドライミックス及び比較のための加硫ゴムの値よりも大きいことを認めることができる。液体マスターバッチ例は、この例証的加硫ゴムの値と同等の特性を示す。加硫ゴムをこれら2群にわけると $v \geq 65$ の値は、液体マスターバッチ例に関する (v) の95%信頼区間の上限により決定した。

10

【0501】

本発明の複合材料から作製された加硫ゴムの電気抵抗率は、同じカーボンブラック、充填剤負荷量、ポリマー型、及びコンパウンド配合表を有する乾式混合された複合材料（乾式混合された同等物）から作製された加硫ゴムと比べ、より高いことを明らかにするために、抵抗率指数を計算することができる。抵抗率指数又は $\ln(R)_{index}$ の値は、比較のための乾式混合された同等物の $\ln(R)$ 値に対する本発明の複合材料由来の加硫ゴムの $\ln(R)$ の比を百倍したものとして表される。

20

$\ln(R)_{index} = [\text{例の} \ln(R)] / [\text{乾式混合された同等物の} \ln(R)] * 100$

【0502】

100 よりも大きい指標は、例証的加硫ゴムは、類似の組成の乾式混合された加硫ゴムよりもより高い電気抵抗率を有することを示している。比較のための加硫ゴム及び本加硫ゴムの $\ln(R)$ 値、並びにそれらの各指標は、下記表93に示している。

【0503】

本加硫ゴムの各々は、少なくとも105、又は少なくとも110、及び多くの場合は少なくとも120の抵抗率指数を有することを認めることができ、これはドライミックス同等物を上回る、少なくとも5%、10%、又は少なくとも20%の $\ln(R)$ 改善を示している。

30

40

50

【表 9 3】

試料	CB 型	CB (phr)	ゴム	配合表	配合	硬化	M300/M100	最大 tan δ	Ln(R)	Ln(R) 指数
Dry17	V7H	50	SMR20	F1	1.6L 配合 C'	C1	5.5	0.190	5.0	100
Ex. 22	V7H	50	SMR20	F1	1.6L 配合 A	C1	6.3	0.166	6.8	136
Dry19	N330	40	SMR20	F1	1.6L 配合 C'	C1	5.7	0.127	9.0	100
Ex. 27	N330	40	SMR20	F1	1.6L 配合 A	C1	6.2	0.100	11.6	129
Dry21	V7H	51	RSS3	F4	1.5L 配合 E	C2'	5.5	0.212	4.8	100
Ex. 68	V7H	51	RSS3	F4	1.5L 配合 E	C2'	6.0	0.192	6.1	128
Ex. 71	V7H	51	RSS3	F4	1.5L 配合 E	C2'	5.8	0.197	6.6	138
Ex. 131-1	V7H	51	RSS3	F4	1.5L 配合 E	C2'	6.0	0.195	6.2	131
SG2										
Ex. 131-2	V7H	51	RSS3	F4	1.5L 配合 E	C2'	6.2	0.191	6.4	135
SG2										
Ex. 144	V7H	51	RSS3	F4	1.5L 配合 E	C2'	6.1	0.174	6.8	143
Dry18	N550	52	SMR20	F1	1.6L 配合 C'	C1	4.8	0.117	8.4	100
Ex. 26	N550	52	SMR20	F1	1.6L 配合 A	C1	5.3	0.099	11.6	138
Dry47	V10HD	51	RSS3/CB22 80/20	F4	1.6L 配合 D	C2	4.8	0.166	4.9	100
Ex. 124	V10HD	51	RSS3/CB22 80/20	F4	1.6L 配合 D	C2	5.7	0.177	6.7	135
Dry46	V10HD	51	RSS3/CB22 60/40	F4	1.6L 配合 D	C2	4.6	0.162	4.8	100
Ex. 122	V10HD	51	RSS3/ NIPOL 1250H 60/40	F4	1.6L 配合 D	C2	5.6	0.157	7.0	145
Dry49	V10HD	51	RSS3/CB22/VSL 4525-0 60/20/20	F4	1.6L 配合 D	C2	4.9	0.199	4.4	100
Ex. 130	V10HD	51	RSS3/NIPOL 1250H/VSL 4525-0 60/20/20	F4	1.6L 配合 D	C2	5.7	0.168	6.7	154
Dry44	EB2125	56	RSS3	F9	1.6L 配合 C	C2	5.8	0.149	8.3	100
Ex. 190	EB2125	56	RSS3	F9	1.6L 配合 C	C2	6.6	0.138	10.6	129
Dry14	CRX1490	50	SMR20	F1	1.6L 配合 C'	C1	5.6	0.221	3.7	100
Ex. 16	CRX1490	50	SMR20	F1	1.6L 配合 A	C1	6.1	0.206	4.0	108
Ex. 17	CRX1490	50	SMR20	F1	1.6L 配合 B	C1	6.1	0.206	4.1	111
Dry15	CRX1483	50	SMR20	F1	1.6L 配合 C'	C1	5.6	0.236	3.0	100
Ex. 18	CRX1483	50	SMR20	F1	1.6L 配合 A	C1	6.2	0.210	3.6	120
Ex. 19	CRX1483	50	SMR20	F1	1.6L 配合 B	C1	6.0	0.210	3.4	113

C2' = 100kg/cm²での150°C、30分間の硬化

表 9 3

【0504】

本加硫ゴムは各々、少なくとも105、又は少なくとも110、及び多くの場合少なくとも120の抵抗率指数を有することを認めることができ、これはドライミックス同等物を上回る、少なくとも5%、10%、又は少なくとも20%のLn(R)改善を示している。

【0505】

例 X X I：充填剤添加後のエネルギー

本明細書に開示されたように、湿潤充填剤との混合は、乾燥充填剤との典型的混合プロセスと比べ、より高い比エネルギーを生じる。表 9 4 は、75%の充填剤添加後（E_{75%} filler）、及び100%の充填剤添加後（E_{100%} filler）の、総混合時間に関する全比エ

10

20

30

40

50

エネルギー（全比エネルギー）を列挙している。75%又は100%充填剤添加後の比エネルギーは、送までの各添加工程後の時間で決定した。

【表 9 4 - 1】

表 9 4

試料 ID	全比エネルギー (kJ/kg)	E _{100%} 充填剤 (kJ/kg)	E _{75%} 充填剤 (kJ/kg)	複合材料水分%
Comp1	916	471	895	14.9
Comp2	1287	1028		4.5
Comp3	1430	964		8.0
Comp5	674	339		15.6
Comp7	1488	1036		0.8
Comp8	1217	444		0.7
Comp9	1115	648	1030	1.8
Comp10	1352	797	1249	1.1
Comp11	1335			11.4
Comp12	1239			6.5
Comp13	1617			7.3
Ex. 4	2046	1547		1.1
Ex. 5	1844	1352	1745	1.3
Ex. 6	1925	1581		1.1
Ex. 7	1727	1352	1654	0.9
Ex. 8	1629	1330		1.5
Ex. 9	1698	1380		0.7
Ex. 10	1699	1223		1.3
Ex. 11	1640	1255		1.1
Ex. 12	1699	1279		1.2
Ex. 13	1757	1618		1.5
Ex. 14	2160	1661		1.3
Ex. 15	2070	1553		0.9
Ex. 16	1933	1457	1845	1.3
Ex. 17	1992	1537	1939	1.6
Ex. 18	2285	1749	2156	0.8
Ex. 19	2314	1767	2200	1.1
Ex. 20	1810	1400	1502	0.4
Ex. 21	1666	1342	1496	0.8
Ex. 22	1640	1232		0.7
Ex. 23	1821	1404		0.7
Ex. 24	1933	1500		0.9
Ex. 25	1793	1356		0.7
Ex. 26	1691	1385	1614	0.4
Ex. 27	1836	1417	1646	0.5
Ex. 28	1810	1390		0.6
Ex. 31	2809	1372	1970	1.1
Ex. 32	2243	1510	1821	1.3
Ex. 33	2135	1355	1715	1.3
Ex. 34	2007	1319	1599	2.0
Ex. 35	2300	1456	1834	1.0
Ex. 36	1819	1340	1479	2.0
Ex. 37	2650	1761	2128	2.1
Ex. 38	2122	1357	1730	2.2

10

20

30

40

50

【表 9 4 - 2】

試料 ID	全比エネルギー (kJ/kg)	E _{100%} 充填剤 (kJ/kg)	E _{75%} 充填剤 (kJ/kg)	複合材料水分%
Ex. 39	2515	1762	2192	1.0
Ex. 40	2705	1941	2299	1.2
Ex. 41	4144	3314	3570	0.9
Ex. 42	2899	2047	2353	1.0
Ex. 43	3334	2529	2888	1.3
Ex. 44	1794	1184	1467	2.7
Ex. 45	1821	1195	1476	3.0
Ex. 48	1787	1255	1475	3.4
Ex. 50	2515	1762	2192	1.0
Ex. 52	1974	1260	1602	1.8
Ex. 55	3047	1751	2376	0.9
Ex. 56	2725	1516	2180	0.7
Ex. 57	2332	1559	1859	1.0
Ex. 58	2314	1420	1794	1.8
Ex. 59	2635	1610	2008	0.5
Ex. 60	2436	1458	1883	1.3
Ex. 61	2216	1669	1859	0.7
Ex. 62	2517	1650	2038	1.4
Ex. 63	2492	1556	2037	1.1
Ex. 64	2582	1493	2015	1.1
Ex. 65	2415	1527	1960	1.9
Ex. 66	2002	1445	1621	2.7
Ex. 67	2597	1759	2065	1.4
Ex. 68	2441	1693	1904	1.9
Ex. 69	3245	2611	2824	1.6
Ex. 70	2132	1543	1721	0.9
Ex. 71	3050	2053	2442	1.0
Ex. 72	2053	1424	1605	1.6
Ex. 73	4321	3467	3777	0.7
Ex. 74	2921	2059	2456	1.9
Ex. 75	3008	2303	2546	0.9
Ex. 76	2000	1406	1593	1.7
Ex. 49	1607	1005	1277	0.7
Ex. 51	1477	877	1156	1.4
Ex. 190	3181	2668	2925	3.8
Ex. 106	2635	2111	2500	0.9
Ex. 107	2606	2067	2477	0.9
Ex. 101	1440	1440*		4.2

*連続混合に関して、充填剤及びエラストマーは、混合サイクルの開始時に混合する

【0506】

水分率が複合材料の総重量に対し10wt%未満、及び好ましくは5wt%未満の複合材料を得るために、少なくとも1100kJ/kgの比エネルギーが、100%充填剤添加後に必要であり、並びに少なくとも1300kJ/kgが、75%充填剤添加後に必要であることを認めることができる。混合の開始時にスモールズが添加される例(Ex.49及びEx.51)に関して、これらの比較的高いエネルギー値を達成することは可能ではない。しかし比較例と比べ、そのようなバッチについて混合時にスモールズが存在しない複合材料よりも低いにもかかわらず、ゴム特性の改善を認めることができる。

【0507】

例 X X I I : 天然ゴム／シリカーカーボンブラック

下記例は、天然ゴム、並びにシリカ及びカーボンブラックの 10 : 1 比の配合物を含有する湿潤充填剤を含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを説明している。使用したシリカは、Solvay USA 社、クランベリー、NJ からの ZEOSIL (登録商標) Z1165 MP 沈降シリカであった。使用したカーボンブラックは、検定要標準ブラック # 9 (“ IRB-9 ” カーボンブラック、ASTM N330) であった。

【 0 5 0 8 】

湿潤充填剤配合物は、シリカ及びカーボンブラックの 10 : 1 重量比を、FEECO バッチピンペレタイザーへ添加することにより調製し、及び脱塩水を添加し、目標の水分の範囲を達成した。この混合物を、ペレット化し、並びに配合物の水分は、水分バランスに対する重量分析手段により検証した。充填剤の目標重量及び TGA により測定した充填剤負荷量を、表 9 8 に列挙した。シランカップリング剤は、Si-69 シランカップリング剤 (“ Si69 ” ; Evonik Industries) であり、これはシリカの第一の部分と一緒に添加した。

【 0 5 0 9 】

乾燥充填剤配合物は、ミキサーへ添加する前に、シリカ及びカーボンブラック (10 : 1 の比) を手作業で配合することにより調製した。シリカに関する 7 % の未変性の水分率は、TGA 分析により確定されるように、乾燥充填剤負荷量 52 p h r を目標とするための計算に含まれた。

【 0 5 1 0 】

ドライミックス複合材料、一方はスモールズの存在を伴うもの、及び他方は抗酸化剤のみを伴うものは、表 9 5 に概説したプロトコール (16L P) に従い、16L ミキサー (BB-16、4WN ローター) により調製した。乾燥充填剤は、湿潤する前の先に説明した配合物であった。湿潤シリカの天然ゴムとの混合に関するプロトコールは、スモールズの存在を伴う又は伴わずに、表 9 6 (1.6L W、BR-1600 ミキサー、2WL ローター) 及び表 9 7 (16L、BB-16 ミキサー、4WN ローター) に概説した。混合後、複合材料を 3 ～ 5 回通過させて手作業でロールミルし、後続の配合のためのシートフォームを製造した。TGA 測定結果により確定された充填剤収量損失は、< 10 % であった。追加の条件、並びに複合材料の特性は、表 9 8 に概説した。別に示さない限りは、スモールズは、配合時に添加した。

【 表 9 5 】

表 9 5

ドライミックスプロトコール 16L P	
充填率 72% ; Tz=50°C ; 50rpm ; ラム圧=6.6bar	
時間 (s)	説明
0	ポリマーの添加
30	3/4 充填剤 + Si69 の添加
60	残りの充填剤の添加
90	6PPD のみの添加、又は指定された場合はスモールズの添加
var	排出

10

20

30

40

50

【表 9 6】

表 9 6

プロトコール 1. 6L W : BR1600, 2WL ラム圧=2. 8bar	
時間又は温度	
0s	ポリマーの添加
30s	3/4 充填剤+Si69 の添加
150s 又は 125℃	1/4 充填剤、及び任意に指定された場合はスモールズの添加
150℃	6 PPD のみの添加、又は指定された場合はスモールズの添加
155℃	掃引
160℃	排出

10

【表 9 7】

表 9 7

ミキサーRPM	説明
Rpm1	ゴムのミキサーへの添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでのゴムの素練
Rpm1	1/2 充填剤及びシランの添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
Rpm2	1/4 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
Rpm2	1/4 充填剤の添加
Rpm3	154℃ (Ex. 151 について 160℃) までの混合
Rpm3	6PPD 及び任意の残りの薬品の添加
Rpm3	目標排出温度までの混合

20

30

40

50

【表 9 8】

表 9 8

試料	混合プロ トコール	充填剤中 H ₂ O	目標 (phr)	TGA (PHR)	FF% (°C)	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	先端 速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率%	平均液体 放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg	平均比出力 kW/kg
Dry50 ¹	16L P	6	52	52	72	50	146	141	50	0.6	0.6	--	--	689	4.7
Dry51	16L P	6	52	52	72	50	176	141	50	0.6	0.5	--	--	793	4.5
Ex. 145	表 97	15 18	55	53.1	66	50	460	166	50	0.6	1.3	8.5	0.007	1410	3.1
Ex. 146	表 97	20-24	55	52.2	66	50	433	166	50	0.6	1.4	11.5	0.011	1579	3.6
Ex. 147	表 97	29-30	55	55.4	66	50	657	166	50	0.6	1.9	13.0	0.011	2358	3.6
Ex. 148	表 97	55-56	55	56.6	66	50	479	166	90	1.09	1.2	37.2	0.054	2785	5.8
Ex. 149	表 97	29-30	55	55.2	66	60	501	166	50	0.6	1.4	16.8	0.016	1910	3.8
Ex. 150	表 97	30-32	55	53.4	66	65	425	166	50	0.6	1.4	19.8	0.020	1708	4.0
Ex. 151 ⁴	表 97	53-54	52	52.2	66	90	296	160	60-70*	0.73-0.85	0.4	62.3	0.093	1704	5.8
Ex. 152 ¹	表 97	53-54	52	51.1	66	90	295	160	60-70*	0.73-0.85	0.5	62.7	0.093	1688	5.7
Ex. 153	表 97	20-23	55	53	66	65	278	160	50	0.6	1.6	14.6	0.017	1208	4.3
Ex. 154	表 97	20-25	50	48.4	66	40	285	166	60	0.73	1.7	14.4	0.015	1117	3.9
Ex. 155	表 97	25-30	50	48.2	66	40	168	166	60	0.73	1.4	23.6	0.040	1003	6.0
Ex. 156	表 97	35-37	50	49.5	66	40	214	166	60	0.73	1.5	31.2	0.051	1288	6.0
Ex. 157	表 97	53-55	55	55	66	40	326	166	90	0.73	1.1	40.6	0.075	2354	7.2
Ex. 158	1.6L W	49-51	55		70	90	866	160	90	0.48		24.6	0.021	3014	3.5
Ex. 159 ²	1.6L W	49-51	55		70	90	1192	160	90	0.48		18.3	0.014	3832	3.2
Ex. 160 ³	1.6L W	49-51	55		70	90	840	160	90	0.48		23.2	0.021	3141	3.7

¹ スモールズ添加² 第二の充填剤添加と一緒にスモールズ添加³ 150°Cでのスモールズ添加⁴ 6PPD 及びゴム薬品を 160°Cで添加

*最後の充填剤添加後 120 秒で、ミキサー rpm の 60 から 70 への増加

【0 5 1 1】

加硫ゴムは、表 6、1.6L 配合 C の方法に従い(ステージ 1 の充填率=68%を除く)、表 9 9 の配合表で配合した。コンパウンドは、表 7 C2 の方法に従い硬化した。

10

20

30

40

50

【表 99】

表 99

配合表 F6		
		phr
	NR	100
	充填剤	var
	シラン	5.6
"スモールズ"	6PPD	2
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	TBBS	2
	硫黄	1.6

10

【0512】

加硫ゴム特性は、表 100 に示している。

【表 100】

表 100

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry50	0.153	2.07	9.70	4.7
Dry51	0.143	1.97	9.55	4.8
Ex. 145	0.096	3.04	15.92	5.2
Ex. 146	0.092	3.08	16.20	5.3
Ex. 147	0.086	3.31	17.75	5.4
Ex. 148	0.104	3.73	18.33	4.9
Ex. 149	0.091	3.45	18.29	5.3
Ex. 150	0.085	3.27	17.49	5.4
Ex. 151	0.093	3.15	16.31	5.2
Ex. 152	0.096	3.20	15.82	4.9
Ex. 153	0.096	3.16	16.53	5.2
Ex. 154	0.090	2.73	14.54	5.3
Ex. 155	0.082	2.56	13.85	5.4
Ex. 156	0.077	2.85	16.12	5.7
Ex. 157	0.094	3.59	17.73	4.9
Ex. 158	0.093	2.96	16.10	5.4
Ex. 159	0.106	2.79	14.88	5.3
Ex. 160	0.104	2.87	15.49	5.4

20

30

40

【0513】

比較のための Dry50 及び Dry51 と比べ、湿潤シリカ-カーボンブラック充填剤から作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じたことを認めることができる。

【0514】

例 X X I I I : 天然ゴム／シリカ-カーボンブラック多段階プロセス

下記例は、天然ゴム、並びにシリカ及びカーボンブラックの 10 : 1 の比の配合物を含有する湿潤充填剤を含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを説明している。

50

使用したシリカは、Solvay USA社、クランベリー、NJからのZEOSIL(登録商標)Z1165 M P沈降シリカであった。使用したカーボンブラックは、IRB-9 カーボンブラック、ASTM N330であった。充填剤配合物は、例 X X I I に記載された方法に従い湿らせ、48%～51%の範囲の水分率を生じた。この充填剤配合物は、天然ゴム(RSS3)と組合せ、これは平均水分率を、目標とした最終複合材料の充填剤負荷量46 phr又は51 phrを計算するために使用した。シランカップリング剤は、Si-69シランカップリング剤(“Si69” ; Evonik Industries)であり、これはシリカの第一の部分と一緒に添加した。

【0515】

湿潤シリカは、表101のプロトコール(16L Z)を使用しBB-16ミキサー(16.2L、4 W Nローター、ラム圧=112 bar)内で、又は表75のプロトコール(66L ZZ)に従い4 W Nローターを装備したBB-72ミキサー(66.2L)内で、ラム圧155 barで、天然ゴムと混合した。得られた混合物を、更なる加工のために、固定刃を装備したTSR-125二軸スクリュウ送出式押出機に移した。混合の第二ステージは、6WIローターを装備したKobelco BB-16接線式ミキサー(容量14.4L)において、表71の混合プロトコール(16L Y)を使用し行った。得られた混合物を、シートフォームへの変換のために、ローラーダイを装備した別の二軸スクリュウ送出式押出機へ移した。第一及び第二のステージバッチの間の時間期間は、3時間未満に限定した。TGA測定結果により確定された充填剤収量損失は、<10%であった。

【表101】

表101

ミキサーRPM	混合プロトコール 16L Z の説明
Rpm1	ゴムのミキサーへの添加
Rpm1	120s 及び 110℃の早いほうまでのゴムの素練り
60	1/2 充填剤及びシランの添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加
Rpm2	120s 及び 130℃の早いほうまでの混合
60	1/4 充填剤の添加及び 20s の混合
Rpm3	6PPD 添加温度=目標排出温度よりも 5℃低い温度まで混合(バッチ 11016 は、例外的に 145℃であった)
Rpm3	6PPD 及び任意の残りの薬品の添加
Rpm3	目標排出温度までの混合

【0516】

追加の条件、並びに複合材料特性は、表102及び表103に概説した。別に示さない限りは、スモールズは配合時に添加した。

【表 102】

表 102

試料	混合プロ トコール	目標 (phr)	複合材料 水分 (%)	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端 速度 (m/s)	排出 温度 (°C)	プローブ 温度 (°C)	SE (kJ/kg)	エネルギー 効率 %	平均液体 放出速度 (kg/kg・分)	平均比出力 (kW/kg)
Ex. 161 SG1	16L Z	46	2.68	66	75	281	60	75	85	1.03	145.1	136.8	1599	40.2	0.060	5.7
Ex. 161 SG2	16L Y	46	0.32	35	50	321	35	35-60	NA	NA	135.4	139.2	1068			3.3
Ex. 162 SG1	16L Z	46	1.52	66	75	259	60	75	95	1.15	150.1	143.7	1611	41.9	0.069	6.2
Ex. 162 SG2	16L Y	46	1.22	35	50	417	35	35-60	NA	NA	133.3	141.1	540			1.3
Ex. 163 SG1	16L Z	51	6.01	66	60	492	60	75	75	0.93	142.6	132	2013	29.9	0.030	4.1
Ex. 163 SG2	16L Y	51	1.14	35	50	372	35	35-60	NA	NA	132.7	138	1328			3.6
Ex. 164 SG1	16L Z	51	1.61	66	90	380	60	75	85	1.03	155	154	1797	40.3	0.048	4.7
Ex. 164 SG2	16L Y	51	0.58	35	50	267	35	35-56	NA	NA	134.8	140	937			3.5
Ex. 165 SG1	16L Z	51	1.52	66	75	364	60	75	75	0.93	155.1	154.2	1966	37.0	0.051	5.4
Ex. 165 SG2	16L Y	51	0.76	35	50	231	35	35-60	NA	NA	136.2	146	819			3.5
Ex. 166 SG1	16L Z	51	1.36	66	90	245	60	75	95	1.15	160.1	159	1661	44.0	0.079	6.8
Ex. 166 SG2	16L Y	51	0.63	35	50	251	35	35-55	NA	NA	135.1	139	881			3.5
Ex. 167 SG1	16L Z	51	1.88	66	75	380	60	75	75	0.93	150	149.2	1880	38.2	0.048	4.9
Ex. 167 SG2	16L Y	51	0.68	35	50	212	35	35-60	NA	NA	137.2	142.6	726			3.4

注記：6PPD 添加温度は、6PPD を 145°C で添加した Ex. 163 を除いて、SG1 における排出温度よりも 5°C 低かった。

10

20

30

40

50

【表 103】

表 103

試料	混合プロ トコロール	混合材料 (phr)	複合材料 水分 (%)	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端 速度 (m/s)	排出 温度 (°C)	プローブ 温度 (°C)	SE (kJ/kg)	エネルギー 効率 %	平均液体 放出速度 (kg/kg・分)	平均比出力 (kW/kg)
Ex. 168 SG1	66L ZZ	51	12.62	66	60	856	50	50	50	0.93	138.2	114	2353	16.8	0.011	2.7
Ex. 168-1 SG2	16L Y	51	4.24	35	50	660	35	35-70	NA	NA	121	119	2117			3.2
Ex. 168-2 SG2	16L Y	51	2.07	35	50	601	35	35-80	NA	NA	130	126	2172			3.6
Ex. 168-3 SG2	16L Y	51	1.39	35	50	651	35	35-80	NA	NA	139	140	2414			3.7
Ex. 168-4 SG2	16L Y	51	1.3	35	50	664	35	35-80	NA	NA	134	135	2390			3.6
Ex. 169 SG1	66L ZZ	51	2.29	66	60	808	50	50	50-70*	0.93-1.30	155	132	2522	28.0	0.021	3.1
Ex. 169-1 SG2	16L Y	51	0.98	35	50	189	35	35-68	NA	NA	138	141	664			3.5
Ex. 169-2 SG2	16L Y	51	1.39	35	50	350	35	35-60	NA	NA	135	135	1179			3.4

注記：6PPD 添加温度は、バッチ Ex. 168 SG1 について 145°C、及び Ex. 169 SG1 について 155°Cであった。

* ミキサー速度は、最終充填剤添加後 2 分で、50 から 60rpm へ増加した。その後 150°Cの指定されたバッチ温度での 6PPD 添加後 70rpm へ増加した

【0517】

加硫ゴム特性は、表 104 に示している。

10

20

30

40

50

【表 104】

表 104

試料	M300 (MPa)	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Ex. 161 SG2	18.1	4.9	0.074
Ex. 162 SG2	17.3	5.1	0.068
Ex. 163 SG2	17.9	5	0.087
Ex. 164 SG2	17.5	4.9	0.093
Ex. 165 SG2	17.5	5.3	0.064
Ex. 166 SG2	15.6	5	0.079
Ex. 167 SG2	17.5	5.2	0.093
Ex. 168-1 SG2	16.2	4.7	0.113
Ex. 168-2 SG2	16.8	5.2	0.099
Ex. 168-3 SG2	16.8	4.9	0.112
Ex. 168-4 SG2	17.4	5.5	0.076
Ex. 169-1 SG2	16.8	5.3	0.1
Ex. 169-2 SG2	17.2	5.3	0.079

10

【0518】

乾式混合比較のための充填剤(例えば、表 100 の Dry 50)と比べて、湿潤シリカ-カーボンプラック充填剤から作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じたことを認めることができる。水分 2%~13%のステージ 1 からの複合材料は、ステージ 2 で使用することができる。ステージ 2 における好ましいプローブ温度は、140℃を下回った。典型的には、より高いステージ 1 の水分率は、第二ステージのミキサーへより多くのエネルギーが投入されることを可能にし、これは低下した $\tan \delta$ 値及び増加した引張応力比を生じ、これは一段階プロセスについて認められたものと一致する。

20

【0519】

例 XXIV：スチレン-ブタジエンゴム／シリカ-カーボンプラック

下記の例は、溶液スチレン-ブタジエン (s-SBR) ゴム、並びにシリカ及びカーボンプラックの 10:1 の比の配合物を含有する湿潤充填剤を含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを説明している。これらの例は、ドライミックス試料と比較した。湿潤充填剤は、例 XXII に記載のように調製し、乾燥充填剤は、湿らせる前の配合物であった。以下の s-SBR 型を使用した：BUNA(登録商標)VSL 4525-0 S-SBR、Lanxess, 独国(“4525”)；SL553R SSBR、JSR社(“SL553R”)；SL563R SSBR、JSR社(“SL563R”)。充填剤は、56 phr であった。シランカップリング剤は、Si-69 シランカップリング剤(“Si69”；Evonik Industries)であり、これはシリカの第一の部分と一緒に添加した。

30

【0520】

全ての複合材料は、表 105 に概説した以下のプロトコール (A-D) の 1 つに従い調製した。追加の条件、及び複合材料特性は、表 106 に概説している。別に示さない限りは、スモールズは、配合時に添加した。

40

50

【表 105】

表 105

表 105A ラム圧=6.6bar		表 105B ラム圧=2.8bar		表 105C ラム圧=6.6bar		表 105D ラム圧=2.8bar	
時間(s)		時間(s) 又は温度		時間又は 温度		時間又は 温度	
0	ポリマー の添加	0s	ポリマー の添加	0s	ポリマー の添加	0s	ポリマー の添加
30	3/4 充填 剤の添加	30s	2/3 充填 剤の添加	110℃	Add 1/2 充填剤	30s	3/4 充填 剤の添加
60	1/4 充填 剤の添加	90s	1/3 充填 剤の添加	120s 又 は 130℃	Add 1/4 充填剤	150s 又 は 125℃	1/4 充填 剤の添加
				130℃	Add 1/4 充填剤		
90	6PPD の みの添加 、又は指 定された 場合はス モールズ の添加	180s	スモール ズの添加 ； 掃引	154℃	6PPD の みの添加 、又は指 定された 場合はス モールズ の添加	150℃	6PPD 添 加
		240s	掃引			155℃	掃引
var	排出	160°	排出	var	排出	160℃	排出

10

20

30

40

50

【表 106】

表 106

試料	充填剤中 H ₂ O	ゴム	混合プロトコール 表 105	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ローター 速度 (rpm)	先端 速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率%	平均液体 放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg
Dry52 ¹	6	4525	表 105A	72	50	237	141	50	0.60	0.6	--	--	725
Dry53	6	4525	表 105A	72	50	128	160	50	0.60	0.5	--	--	716
Ex. 170	20	4525	表 105C	70	50	592	160	50	0.62	0.9	11.9	0.008	1652
Ex. 171	30	4525	表 105C	70	50	587	160	55	0.68	3.4	18.3	0.012	1565
Ex. 172	50	4525	表 105C	70	50	1188	165	70	0.87	2.0	19.1	0.017	4354
Ex. 173	50	4525	表 105C	72	75	1038	165	100	1.24	1.9	19.5	0.019	4273
Ex. 174	50	4525	表 105C	70	90	606	160	45	0.56	2.4	37.5	0.033	2173
Ex. 175 ¹	50	4525	表 105C	70	90	601	160	45	0.56	0.5	37.7	0.034	2226
Ex. 176	20	4525	表 105C	70	65	456	165	50	0.62	1.7	15.6	0.010	1117
Ex. 177	30	4525	表 105C	70	60	415	165	60	0.74	2.0	25.0	0.020	1292
Dry54	6	SL553R	表 105B	70	80	262	160	80	0.43	1.7	--	--	1209
Ex. 178	50	SL553R	表 105D	66	90	1234	150	105	0.56	8.8	15.1	0.011	3622
Dry55	6	SL563R	表 105B	70	80	258	160	80	0.43	1.4	--	--	1116
Ex. 179	50	SL563R	表 105D	66	90	888	143	105	0.56	11.4	21.0	0.013	2208

¹ スモールズ添加

【0521】

加硫ゴムは、表 6、1.6L 配合 C の方法に従い(ステージ 1 充填率=68%を除く)、表 107 の配合表で配合した。コンパウンドは、表 7、C3 の方法に従い硬化した。

10

20

30

40

50

【表 107】

表 107

配合表 F7		
		phr
	s-SBR	100
	充填剤	56
	シラン	5
“スモールズ”	6PPD	2.5
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	TBBS	2
	硫黄	1.6

10

【0522】

加硫ゴム特性は、表 108 に示している。

【表 108】

表 108

試料	ゴム	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry52	4525	0.209	2.45	8.89	3.6
Dry53	4525	0.204	2.57	9.55	3.7
Ex. 170	4525	0.202	2.81	11.31	4.0
Ex. 171	4525	0.202	2.68	10.55	3.9
Ex. 172	4525	0.145	3.09	12.38	4.0
Ex. 173	4525	0.132	3.31	12.69	3.8
Ex. 174	4525	0.183	3.50	14.10	4.0
Ex. 175	4525	0.174	3.55	12.77	3.6
Ex. 176	4525	0.189	2.88	11.47	4.0
Ex. 177	4525	0.185	3.41	13.17	3.9
Dry54	SL553R	0.139	3.71	14.14	3.8
Ex. 178	SL553R	0.081	3.06	15.09	4.9
Dry55	SL563R	0.155	4.02	15.27	3.8
Ex. 179	SL563R	0.090	3.44	14.00	4.1

20

30

【0523】

乾式混合比較充填剤と比べ、湿潤シリカーカーボンブラック充填剤から作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び／又は増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じたことを認めることができる。

40

【0524】

例 XXV：スチレンーブタジエンゴム／シリカーカーボンブラック多段階プロセス

下記例は、溶液スチレンーブタジエン（s-SBR）ゴム、並びにシリカ及びカーボンブラックの 10：1 の比の配合物を含有する湿潤充填剤を含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを説明している。BUNA(登録商標)VSL 4525-0 S-SBR、Lanxess、独国(“4525”)を使用した。充填剤負荷量は、56 phr であった。シランカップリング剤は、Si-69 シランカップリング剤(“Si69”；Evonik Industries)であり、これは充填剤の第一の部分と一緒に添加した。湿潤充填剤は、例 XXII に説明したように調製した。

【0525】

50

湿潤シリカーカーボンプラック充填剤は、表 1 0 1 のプロトコール(16L Z)に従い、1 6 L ミキサー(BB-16、6 W I ローター、ラム圧=1 1 2 b a r) 内で、s - S B R と混合した。第一ステージ複合材料は、ローラーヘッドを装備した二軸スクリュース送出式押出機(TSR-125、Kobelco Kobe Steel Group)を通過させた。得られた複合材料を、手作業で切断し、対応する第二ステージミキサー(BB-16)へ供給した。第一及び第二ステージバッチの間の時間期間は、1 時間未満に限定した。第二ステージ混合は、表 7 1 のプロトコール(16L Y)に従った。別に示さない限りは、スモールズは、配合時に添加した。T G A 測定結果により確定された充填剤収量損失は、< 1 0 % であった。

【 0 5 2 6 】

加硫ゴムは、表 6 , 1 . 6 L 配合 C の方法に従い、表 1 0 7 の配合表(配合表 F7)で配合した(ステージ 1 充填率= 6 8 % を除く)。コンパウンドは、表 7 、 C 3 の方法に従い硬化した。

【 0 5 2 7 】

追加の条件、及び複合材料特性は、表 1 0 9 に概説している。

10

20

30

40

50

【表 109】

表 109

試料	混合プロ トコール	複合材料 水分 (%)	FF (%)	T0U 温度 (°C)	混合 時間 (s)	Rpm1	Rpm2	Rpm3	先端 速度 (m/s)	排出 温度 (°C)	ブローブ 温度 (°C)	SE (kJ/kg)	エネルギー 効率%	送出速度 (kg/kg・分)	平均比出力 (kW/kg)
Ex.180 SG1	16L Z	5.33	70	60	863	50	50	60	0.73	155	115	2718	25.2	0.019	3.1
Ex.180 SG2	16L Y	1.04	35	50	247	35	35-60	NA	NA	125	128	832			3.4
Ex.181 SG1	16L Z	2.91	70	90	402	50	50	50	0.60	155	114	1667	45.2	0.047	4.1
Ex.181 SG2	16L Y	1.04	35	50	190	35	35-60	NA	NA	138	145	801			4.2
Ex.182 SG1	16L Z	2.58	70	60	672	60	60	70	0.85	160	112	2396	31.8	0.028	3.6
Ex.182 SG2	16L Y	0.89	35	50	238	35	35-60	NA	NA	136	137	934			3.9
Ex.183 SG1	16L Z	2.4	70	90	510	50	50	50	0.60	155	123	2019	38.0	0.037	4.0
Ex.183 SG2	16L Y	0.72	35	50	210	35	35-60	NA	NA	137	144	857			4.1

注記：6PPD 添加温度は、ステージ 1 の排出温度よりも 5°C 低かった。

【0528】

加硫ゴム特性は、表 110 に列挙している。

10

20

30

40

50

【表 1 1 0】

表 1 1 0

試料	M300 (MPa)	M300/M100	最大 $\tan \delta$
Ex. 180 SG2	11.0	4.1	0.138
Ex. 181 SG2	11.5	4.0	0.165
Ex. 182 SG2	11.2	4.1	0.136
Ex. 183 SG2	11.1	4.0	0.162

【0 5 2 9】

二段階プロセスは、s-SBRにより操作することができることを認めることができる。

【0 5 3 0】

例 X X V I：油展したスチレンーブタジエンゴム／シリカーカーボンブラック

下記例は、油展した溶液スチレンーブタジエンゴム（O E S B R）、並びにシリカ及びカーボンブラックの 1 0：1 の比の配合物を含有する湿潤充填剤を含有する複合材料の調製、並びに対応する加硫ゴムを例示している。これらの例は、4 W N ローターを伴う BB-16 ミキサー内で混合したドライミックス試料と比較した。湿潤充填剤は、例 X X I I 記載のように調製し、且つ乾燥充填剤は、湿らせる前の配合物であった。充填剤は、O E S B R (Buna 4526-2HM OESBR、Lanxess, 独国)と負荷量 8 1 p h r で一緒にした。シランカップリング剤は、Si-69 シランカップリング剤(“ Si69 ”；Evonik Industries)であり、これはシリカの第一の部分と一緒に添加した。

【0 5 3 1】

ドライミックス複合材料で、混合の開始時にスモールズが存在を伴うものは、第二のドライミックス複合材料を最終充填剤添加後 3 0 s で抗酸化剤を添加し調製すること以外は、表 9 5 に概説したプロトコル(16 L P)に従い調製した。湿潤充填剤を伴う複合材料は、BB-16 ミキサーに関する表 1 0 5 C のプロトコルに従い混合した。追加の条件、並びに複合材料の特性は、表 1 1 1 に概説した。別に示さない限りは、スモールズは、配合時に添加した。

10

20

30

40

50

【表 1 1 1】

試料	充填剤中 H ₂ O	FF%	TCU 温度 (°C)	混合 時間 (s)	排出 温度 (°C)	ロータ ー 速度 (rpm)	先端 速度 (m/s)	複合材料 水分%	エネルギー 効率%	平均液体 放出速度 (kg/kg*分)	比エネルギー kJ/kg	平均比出力 (kW/kg)
Dry56 ¹	6	72	50	234	141	50	0.62	0.6	--	--	522	2.2
Dry57	6	72	50	196	160	50	0.62	0.7	--	--	548	2.8
Ex. 184	20	68	50	680	165	60	0.74	1.1	11.5	0.007	1742	2.6
Ex. 185	30	68	50	570	165	70	0.87	1.5	19.3	0.015	1824	3.2
Ex. 186	50	68	50	934	165	90	1.12	0.9	23.4	0.023	3843	4.1
Ex. 187	50	68	90	905	160	60	0.74	1.1	32.9	0.025	2801	3.1
Ex. 188 ¹	50	68	90	936	160	70	0.87	1.0	32.0	0.022	2740	2.9
Ex. 189	50	68	65	287	165	80	0.99	1.3	33.0	0.081	2687	9.4

¹ スモールズ添加した

【0 5 3 2】

加硫ゴムは、表 6、1.6L 配合 C の方法に従い、表 1 1 2 の配合表(配合表 F8)で配合した(ステージ 1 充填率 = 6 8 %を除く)。このコンパウンドは、表 7、C3 の方法に従い硬化した。

10

20

30

40

50

【表 1 1 2】

表 1 1 2

配合表 F8		
		phr
	OESBR	137.5
	充填剤	81
	シラン	5
“スモールズ”	6PPD	2.5
	TMQ	1.5
	酸化亜鉛	3
	ステアリン酸	2
	ワックスビーズ	1.5
硬化剤	CBS	2
	DPG	2
	硫黄	1.6

10

【0 5 3 3】

加硫ゴム特性は、表 1 1 3 に示している。

【表 1 1 3】

20

表 1 1 3

試料	最大 $\tan \delta$	M100 (MPa)	M300 (MPa)	M300/M100
Dry56	0.189	2.48	9.98	4.0
Dry57	0.195	2.29	8.75	3.8
Ex. 184	0.175	2.81	13.05	4.6
Ex. 185	0.173	2.85	12.91	4.5
Ex. 186	0.175	2.56	11.40	4.5
Ex. 187	0.205	2.81	13.06	4.6
Ex. 188	0.183	2.51	10.50	4.2
Ex. 189	0.188	3.07	14.64	4.8

30

【0 5 3 4】

Dry56及びDry57と比べ、湿潤シリカ-カーボンプラック充填剤から作製された複合材料は、低下した $\tan \delta$ 値及び／又は増加した引張応力比を有する加硫ゴムを生じることができる。

【0 5 3 5】

例 X X V I I : シリカ／天然ゴム複合材料の特徴

この例は、天然ゴム(RSS3)中に分散された主にシリカである充填剤（シリカ：カーボンプラック＝10：1）を含有する複合材料のマイクロ分散特性を説明している。具体的には、この例は、レオロジー特性、すなわちペイン差は、本複合材料と乾式混合法で作製された同じ組成の複合材料の間で測定可能な差異を示すことを明らかにしている。これらの複合材料の調製は、例 X X I I 又は例 X X I I I に説明している。

40

【0 5 3 6】

RSS3天然ゴム及び充填剤（シリカ及びカーボンプラックの10：1の比の配合物）を含有する複合材料のレオロジー特性は、先に説明したRPA法により測定される。0.1%及び200%歪みでの動的貯蔵弾性率（ G' ）を記録した。ペイン差は、 $G'（0.1\%） - G'（200\%）$ として計算される。

【0 5 3 7】

本発明のペイン差の値は、同じ充填剤型（例えば、カーボンプラック、シリカなど）、

50

充填剤負荷量、ポリマー型、及びコンパウンド配合表を有する複合材料(Dry51)である、乾式混合された同等物のペイン差の値に対し規準化される。これは、ペイン差指数(Payne Diff Index)と称される。100より大きい指数値は、この複合材料は、類似の組成の乾式混合された複合材料よりも、より低いペイン差の値を有することを示している。ペイン差分指数は、下記式により計算される：

$$\text{ペイン差分指数} = 100 + 100 \times [1 - (\text{例のペイン差}) / (\text{参照のペイン差})]$$

式中、“参照”は、乾式混合された同等物である。

【0538】

ペイン差は、エラストマー中の充填剤ネットワークの状態の測定である。低いペイン差は、より良い分布、充填剤粒子のより少ない連結されたネットワークを示す。ペイン差及び指数のデータは、表114に示している。

【表114】

表 1 1 4

試料	表	G' (0.1%) (kPa)	G' (200%) (kPa)	ペイン比	ペイン差 (kPa)	ペイン差分 指数
Dry51	表 100	1939	123	15.7	1816	100
Ex. 145	表 100	1305	133	9.8	1172	135
Ex. 146	表 100	1242	129	9.6	1113	139
Ex. 151	表 100	1256	110	11.4	1145	137
Ex. 164 SG2	表 100	846	94	9.0	752	159
Ex. 166 SG2	表 102	795	89	8.9	706	161
Ex. 163 SG2	表 102	946	79	11.9	867	152
Ex. 165 SG2	表 102	763	90	8.4	672	163
Ex. 167 SG2	表 102	811	92	8.8	720	160
Ex. 169-1 SG2	表 104	791	84	9.4	707	161
Ex. 169-2 SG2	表 104	760	85	8.9	675	163

【0539】

本発明の複合材料は、TGAにより決定した、参照試料Dry51(52phr)の±2phr以内(5%未満の変動)の充填剤負荷量の変動を有する。

【0540】

本複合材料は、ドライミックス複合材料と比べ、より低いペイン差の値を有する。例えば、本複合材料は、135から160を超える範囲のペイン差分指数を有し、これはドライミックスの比較Dry51よりも、各々、30%から60%より低いペイン差の値を示す。そのような改善された分布は一般に、得られるゴムのより低い動的損失(例えばtanδ)に有利であると考えられる。また多段階プロセスにより調製された複合材料は、一般に、一段階プロセスにより調製された複合材料と比べ、より低いペイン差の値を有することも認めることができる。

本発明は、以下の態様を含んでいる。

(1)

複合材料を調製する方法であって：

(a) 少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に15%～65重量%の範囲の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有するミキサーに装填すること；

(b) 1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、ミキサーが、温度Tzを65℃以上に設定される少なくとも1つの温度制御手段を有する該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに

(c) ミキサーから、5%を超えない充填剤収量損失で、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は

、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること：を含む、方法。

(2)

前記充填剤が、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択された材料の少なくとも1種を含有する、(1)記載の方法。

(3)

前記充填剤が、カーボンブラック及びケイ素-処理カーボンブラックから選択された少なくとも1種の材料を含有する、(1)記載の方法。

(4)

前記充填剤が、シリカを更に含有する、(1)～(3)のいずれか一項記載の方法。

(5)

前記工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1種の温度制御手段が、温度 T_z を70℃以上に設定する、(1)～(4)のいずれか一項記載の方法。

(6)

前記工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1種の温度制御手段が、温度 T_z を、65℃～100℃の範囲に設定する、(1)～(5)のいずれか一項記載の方法。

(7)

混合のための得られる全比エネルギーが、少なくとも1,400kJ/kg複合材料である、(1)～(6)のいずれか一項記載の方法。

(8)

前記複合材料1kg当たりの液体の時間平均送出速度が、乾燥重量ベースで0.01～0.14kg/(分・kg)の範囲である、(1)～(7)のいずれか一項記載の方法。

(9)

前記工程(b)の混合が、ミキサーの少なくとも1個のローターに、エネルギー E_R を、下記式に従う20%～80%の範囲のエネルギー効率で適用することを含み：

エネルギー効率=所要熱量/ $E_R \times 100\%$

ここで、所要熱量は、100%効率で、複合材料1kgから液体を除去するのに必要とされるエネルギーである、(1)～(8)のいずれか一項記載の方法。

(10)

1種以上のゴム薬品が、工程(c)において送出された複合材料に存在しない、(1)～(9)のいずれか一項記載の方法。

(11)

前記湿潤充填剤が、30%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有する、(1)～(10)のいずれか一項記載の方法。

(12)

前記固体エラストマーが、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、機能性ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブチレン-ベースのエラストマー、ポリクロロプレンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、シリコーンエラストマー、及びそれらの配合物から選択される、(1)～(11)のいずれか一項記載の方法。

(13)

複合材料を調製する方法であって：

(a) 少なくとも、少なくとも50wt%の天然ゴムを含有する固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、ミキサーに装填し、ここで少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率が、68%を超えないこと；

10

20

30

40

50

(b) 1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに

(c) ミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で、少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること；を含む、方法。

(14)

前記乾燥重量ベースの充填率が、66%を超えない、(13)記載の方法。

(15)

前記ミキサーが、最低位置への下方垂直移動が可能なラムを備えるバッチミキサーであり、ここで混合時に、ミキサーは、1個以上のローターの直径の30%を超えない距離だけ、最低位置からの最大ラム撹拌により操作される、(13)又は(14)記載の方法。

(16)

前記乾燥重量ベースの複合材料1kg当たりの液体の時間平均放出速度が、0.01~0.14kg/(分・kg)の範囲である、(13)~(15)のいずれか一項記載の方法。

(17)

前記工程(b)の混合が、ミキサーの少なくとも1個のローターに、エネルギー E_R を、下記式に従う20%~80%の範囲のエネルギー効率で適用することを含み：

エネルギー効率=所要熱量/ $E_R \times 100\%$

ここで、所要熱量は、100%効率で、複合材料1kgから液体を除去するのに必要とされるエネルギーである、(13)~(16)のいずれか一項記載の方法。

(18)

前記1以上の混合工程が、混合時間の少なくとも50%について、少なくとも0.6m/sの先端速度で作動する1個以上のローターにより実施される、(13)~(17)のいずれか一項記載の方法。

(19)

前記固体エラストマーの少なくとも70wt%が、天然ゴムである、(13)~(18)のいずれか一項記載の方法。

(20)

前記固体エラストマーの少なくとも90wt%が、天然ゴムである、(13)~(18)のいずれか一項記載の方法。

(21)

前記固体エラストマーが、エラストマー配合物を含有する複合材料を形成するための天然ゴムとは異なる少なくとも1種の追加のエラストマーを更に含む、(13)~(20)のいずれか一項記載の方法。

(22)

前述の少なくとも1種の追加のエラストマーが、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエンゴムから選択される、(21)記載の方法。

(23)

前述の装填が、天然ゴムとは個別に少なくとも1種の追加の固体エラストマーを、ミキサーに装填することを含む、(21)又は(22)記載の方法。

(24)

前記装填が、天然ゴム及び少なくとも1種の追加の固体エラストマーの配合物である固体エラストマーを、ミキサーに装填することを含む、(13)~(23)のいずれか一項記載の方法。

(25)

前記工程(b)の混合が、ラム停止時間にわたり少なくとも2.5kW/kgの平均比出力を適用することを含む、(13)~(24)のいずれか一項記載の方法。

(26)

10

20

30

40

50

1 種以上のゴム薬品が、工程（c）において送出された複合材料には存在しない、（13）～（25）のいずれか一項記載の方法。

（27）

前記充填剤が、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択された少なくとも1種の材料を含有する、（13）～（26）のいずれか一項記載の方法。

（28）

前記充填剤が、カーボンブラック、ケイ素－処理カーボンブラック、及びシリカから選択された少なくとも1種の材料を含有する、（13）～（26）のいずれか一項記載の方法。

（29）

前記工程（b）及び任意に工程（a）において、少なくとも1種の温度制御手段が、温度 T_z を、 40°C ～ 110°C の範囲に設定される、（13）～（28）のいずれか一項記載の方法。

（30）

複合材料を調製する方法であって：

（a）少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有するミキサーに装填すること；

（b）1以上の混合工程において、ミキサー内で、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つが、混合時間の少なくとも50%について少なくとも 0.6 m/s の先端速度で作動する1個以上のローターにより、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに

（c）ミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で、少なくとも 20 phr の負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること：を含む、方法。

（31）

前記充填剤が、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択された少なくとも1種の材料を含有する、（30）記載の方法。

（32）

前記充填剤の少なくとも50wt%が、カーボンブラック及びケイ素－処理カーボンブラックから選択される、（30）記載の方法。

（33）

前記充填剤の少なくとも50wt%が、カーボンブラックである、（30）記載の方法。

（34）

混合のため得られる全比エネルギーが、少なくとも $1,400\text{ kJ/kg}$ 複合材料である、（30）～（33）のいずれか一項記載の方法。

（35）

実質的に全ての湿潤充填剤がミキサーに装填された後に、混合の得られる比エネルギー $E_{100\% \text{ filler}}$ が、少なくとも $1,100\text{ kJ/kg}$ 複合材料である、（30）～（34）のいずれか一項記載の方法。

（36）

総湿潤充填剤の少なくとも75重量%がミキサーに装填された後に、混合の得られる比エ

10

20

30

40

50

エネルギー $E_{75\% \text{ filler}}$ が、少なくとも $1,300 \text{ kJ} / \text{kg}$ 複合材料である、(30) ~ (35) のいずれか一項記載の方法。

(37)

前記工程 (b) の混合が、ミキサーの少なくとも1個のローターに、エネルギー E_R を、下記式に従う $20\% \sim 80\%$ の範囲のエネルギー効率で適用することを含み：

エネルギー効率 = 所要熱量 / $E_R \times 100\%$

ここで、所要熱量は、 100% 効率で、複合材料 1 kg から液体を除去するのに必要とされるエネルギーである、(30) ~ (36) のいずれか一項記載の方法。

(38)

乾燥重量ベースの複合材料 1 kg 当たりの液体の時間平均送出速度が、 $0.01 \sim 0.14 \text{ kg} / (\text{分} \cdot \text{kg})$ の範囲である、(30) ~ (37) のいずれか一項記載の方法。

(39)

前記工程 (b) の混合が、ラム停止時間にわたり少なくとも $2.5 \text{ kW} / \text{kg}$ の平均比出力を適用することを含む、(30) ~ (38) のいずれか一項記載の方法。

(40)

前記湿潤充填剤が、少なくとも 30 重量%の量で存在する液体を有する、(30) ~ (39) のいずれか一項記載の方法。

(41)

前記湿潤充填剤が、 $40\% \sim 65$ 重量%の範囲の量で存在する液体を有する、(30) ~ (39) のいずれか一項記載の方法。

(42)

前記湿潤充填剤が、下記式：

$k * OAN / (100 + OAN) * 100$

(式中、 k は、 $0.6 \sim 1.1$ の範囲である) に従う充填剤の OAN の関数として決定された量で存在する液体を有する、(30) ~ (39) のいずれか一項記載の方法。

(43)

前記先端速度が、 $0.6 \text{ m} / \text{s} \sim 10 \text{ m} / \text{s}$ の範囲である、(30) ~ (42) のいずれか一項記載の方法。

(44)

前述の送出された複合材料が、 5 重量%を超えない液体含量を有する、(30) ~ (43) のいずれか一項記載の方法。

(45)

前記混合が同じく、圧搾、圧縮、絞り、又はそれらの任意の組合せにより、混合物から液体を除去することを含む、(30) ~ (44) のいずれか一項記載の方法。

(46)

前記液体が、水を含む、(30) ~ (45) のいずれか一項記載の方法。

(47)

前記湿潤充填剤が、粉末、ペースト、ペレット、又はケーキの形状である、(30) ~ (46) のいずれか一項記載の方法。

(48)

前記混合物が、非-湿潤充填剤を更に含有する、(30) ~ (47) のいずれか一項記載の方法。

(49)

工程 (c) における送出時の、ミキサーの温度が、 $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲である、(30) ~ (48) のいずれか一項記載の方法。

(50)

前記複合材料が、 5% を超えない充填剤収量損失を有する、(30) ~ (49) のいずれか一項記載の方法。

(51)

前記混合物の充填率が、 $50\% \sim 70\%$ の範囲である、(30) ~ (51) のいずれか一

10

20

30

40

50

項記載の方法。

(52)

前記固体エラストマーが、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、機能性ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブチレン-ベアースのエラストマー、ポリクロロプレンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、シリコンエラストマー、及びそれらの配合物から選択される、(30)～(51)のいずれか一項記載の方法。

(53)

送出された複合材料を、少なくとも1種の追加エラストマーと混合することを更に含む、(30)～(52)のいずれか一項記載の方法。

(54)

前記固体エラストマーが、第一の固体エラストマーであり、及び装填が更に、ミキサーに、少なくとも1種の追加の固体エラストマーを装填することを含む、(30)～(52)のいずれか一項記載の方法。

(55)

前述の少なくとも1種の追加エラストマーが、エラストマー配合物を含有する複合材料を形成するための固体エラストマーとは異なる、(53)又は(54)記載の方法。

(56)

前記固体エラストマーが、天然ゴムであり、及び少なくとも1種の追加エラストマーが、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエンゴムから選択される、(53)～(55)のいずれか一項記載の方法。

(57)

前記1種以上のゴム薬品が、工程(c)において送出された複合材料に存在しない、(30)～(56)のいずれか一項記載の方法。

(58)

前記工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1種の温度制御手段が、40℃～110℃の範囲である、温度T_zに設定される、(30)～(57)のいずれか一項記載の方法。

(59)

前記工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1種の温度制御手段が、65℃以上の温度T_zに設定される、(30)～(57)のいずれか一項記載の方法。

(60)

該混合が、1つの混合工程において実行される、(30)～(59)のいずれか一項記載の方法。

(61)

該混合が、2つ以上の混合工程において実行される、(30)～(59)のいずれか一項記載の方法。

(62)

該ミキサーが、第一のミキサーであり、並びにこの方法が、該混合後、及び該送出前に、該第一のミキサー又は第二のミキサー又は両方の中で該混合物を更に混合し、複合材料を得ることを更に含む、(61)記載の方法。

(63)

該更なる混合が、該混合後の該混合物の液体含量と比べ、該混合物の液体含量を減少する、(62)記載の方法。

(64)

前記1以上の混合工程が、連続プロセスである、(30)～(63)のいずれか一項記載の方法。

(65)

10

20

30

40

50

前記 1 以上の混合工程が、バッチプロセスである、(30)～(63)のいずれか一項記載の方法。

(66)

前記 1 以上の混合工程が、一工程で実行され、及びラム停止時間が、3分～30分の範囲である、(65)記載の方法。

(67)

前記ミキサーが、少なくとも 10 L のチャンバー容積を有する、(30)～(66)のいずれか一項記載の方法。

(68)

前記混合が、二翼式ローター、四翼式ローター、六翼式ローター、八翼式ローター、及び 1 以上のスクリーローターから選択された少なくとも 1 個のローターで実行される、(30)～(67)のいずれか一項記載の方法。

(69)

前記複合材料が、複合材料の総重量を基に 5 重量%未満の油含量を有する、(30)～(68)のいずれか一項記載の方法。

(70)

前記湿潤充填剤が、乾燥されていないカーボンブラックを含有する、(30)～(69)のいずれか一項記載の方法。

(71)

前記湿潤充填剤が、再び濡らされているドライカーボンブラックを含有する、(30)～(69)のいずれか一項記載の方法。

(72)

前記湿潤充填剤が、ペレタイザー、流動床、スプレー、ミキサー、又は回転ドラム内で再び湿らされたドライカーボンブラックを含む、(30)～(71)のいずれか一項記載の方法。

(73)

前記ドライカーボンブラックペレットが、再び湿らされる前に、練磨、造粒、粉碎、及び分級から選択された少なくとも 1 つのプロセスに供される、(72)記載の方法。

(74)

前記充填剤が、シリカを含有する、(30)及び(34)～(69)のいずれか一項記載の方法。

(75)

前記充填剤が更に、カーボンブラックを含有する、(74)記載の方法。

(76)

前記ミキサーに、カップリング剤を装填することを更に含む、(74)又は(75)のいずれか一項記載の方法。

(77)

装填が、(a)において、ミキサーに、カップリング剤及び湿潤充填剤の少なくとも一部を装填することを更に含む、(76)記載の方法。

(78)

工程 (b) 及び任意に工程 (a) において、少なくとも 1 種の温度制御手段が、40℃～110℃の範囲の温度 T_z に設定される、(74)～(77)のいずれか一項記載の方法。

(79)

前記湿潤充填剤が、20%～60重量%の範囲の量で存在する液体を有する、(74)～(78)のいずれか一項記載の方法。

(80)

混合のため得られる全比エネルギーが、少なくとも 1, 100 kJ / kg 複合材料である、(74)～(79)のいずれか一項記載の方法。

(81)

前記湿潤充填剤が、乾燥されていないシリカを含む、(74)～(80)のいずれか一項

10

20

30

40

50

記載の方法。

(8 2)

前記複合材料が、少なくとも 1 0 5 のペイン差分指数を有する、(7 4) ~ (8 1) のいずれか一項記載の方法。

(8 3)

前記充填剤が、ケイ素-処理カーボンブラックを含有する、(3 0) 及び (5 9) ~ (6 9) のいずれか一項記載の方法。

(8 4)

前記充填剤が、カーボンブラック、処理したカーボンブラック、シリカ、及びケイ素-処理カーボンブラックから選択された少なくとも 2 種の充填剤の配合物を含有する、(3 0) ~ (8 3) のいずれか一項記載の方法。

(8 5)

複合材料を調製する方法であって：

(a) 少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも 1 5 重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1 個以上のローターを有する第一のミキサーに装填すること；

(b) 1 以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも 1 つにおいて、混合時間の少なくとも 5 0 % について少なくとも 0 . 6 m / s の先端速度で作動する 1 個以上のローターにより、少なくとも 1 つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに

(c) 第一のミキサーから、少なくとも 2 0 p h r の負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する混合物を送出し、ここで混合物は、工程 (b) の開始時の液体含量未満の量まで減少された液体含量を有し、並びにここで、混合物は、1 0 0 ° C ~ 1 8 0 ° C の範囲の材料温度を有すること；

(d) 第二のミキサーにおいて、(c) 由来の混合物を混合し、複合材料を得、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも 1 つの下で操作されること：

(i) 5 p s i 以下のラム圧；

(i i) その最高レベルの少なくとも 7 5 % まで上昇されたラム；

(i i i) 浮動モードで操作されたラム；

(i v) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；

(v) ミキサーは、ラムレスであること；及び

(v i) 混合物の充填率が、2 5 % ~ 7 0 % の範囲であること；並びに

(e) 第二のミキサーから、該複合材料の総重量を基に 3 重量%未満の液体含量を有する複合材料を送出すること：を含む、方法。

(8 6)

前記充填剤が、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択された少なくとも 1 種の材料を含有する、(8 5) 記載の方法。

(8 7)

前記充填剤が、カーボンブラック及びケイ素-処理カーボンブラックから選択された少なくとも 1 種の材料を含有する、(8 5) 記載の方法。

(8 8)

前記充填剤が、カーボンブラックを含有する、(8 5) 記載の方法。

(8 9)

前記湿潤充填剤が、少なくとも 2 0 重量%の量で存在する液体を有する、(8 5) ~ (8 8) のいずれか一項記載の方法。

(9 0)

前記湿潤充填剤が、40%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有する、(85)～(88)のいずれか一項記載の方法。

(91)

前記混合物が、工程(b)の開始時の混合物の液体含量の50wt%未満の量に減少される液体含量を有する、(85)～(90)のいずれか一項記載の方法。

(92)

(c)における混合物が、1%～20重量%の範囲の液体含量を有する、(85)～(90)のいずれか一項記載の方法。

(93)

(c)における混合物が、2%～15重量%の範囲の液体含量を有する、(85)～(90)のいずれか一項記載の方法。

(94)

工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1種の温度制御手段が、60℃～110℃の範囲の温度Tzに設定されている、(85)～(93)のいずれか一項記載の方法。

(95)

(c)における混合の開始と送出手間の期間が、3分間～15分間の範囲である、(85)～(94)のいずれか一項記載の方法。

(96)

第一のミキサーにおける混合に関するラム停止時間が、3分間～15分間である、(85)～(94)のいずれか一項記載の方法。

(97)

第一のミキサー内の混合物の充填率が、50%～70%の範囲である、(85)～(96)のいずれか一項記載の方法。

(98)

第二のミキサー内の混合物の充填率が、25%～60%の範囲である、(85)～(97)のいずれか一項記載の方法。

(99)

前記固体エラストマーが、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、機能性ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブチレン-ベースのエラストマー、ポリクロロプレンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、シリコーンエラストマー、及びそれらの配合物から選択される、(85)～(98)のいずれか一項記載の方法。

(100)

前記固体エラストマーが、天然ゴムを含有する、(85)～(99)のいずれか一項記載の方法。

(101)

前記混合物が、120℃～150℃の範囲の材料温度を有する、(85)～(100)のいずれか一項記載の方法。

(102)

前記混合物が、130℃～140℃の範囲の材料温度を有する、(85)～(100)のいずれか一項記載の方法。

(103)

前記エラストマーが、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、及びそれらの配合物から選択される、(85)～(102)のいずれか一項記載の方法。

(104)

前記混合物が、120℃～170℃の範囲の材料温度を有する、(103)のいずれか一項記載の方法。

10

20

30

40

50

(105)

(b)における混合の得られる全比エネルギーが、 $1000 \sim 2500 \text{ kJ/kg}$ の範囲である、(85)～(138)のいずれか一項記載の方法。

(106)

前記充填剤が、シリカを含有する、(85)及び(89)～(105)のいずれか一項記載の方法。

(107)

工程(b)及び任意に工程(a)において、少なくとも1つの温度制御手段が、 $40^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲の温度 T_z に設定される、(106)記載の方法。

(108)

前記湿潤充填剤が、 $20\% \sim 65$ 重量%の範囲の量で存在する液体を有する、(106)又は(107)記載の方法。

(109)

前記充填剤が、シリカを含有し、及びエラストマーが、天然ゴムを含有する、(106)～(108)のいずれか一項記載の方法。

(110)

前記混合物が、 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の材料温度を有する、(109)記載の方法。

(111)

複合材料を調製する方法であって：

(a)少なくとも、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも 15 重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を、1個以上のローターを有する第一のミキサーに装填すること；

(b)1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成することであって、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、及び混合時間にわたり少なくとも 2.5 kW/kg の平均比出力を適用し、並びに蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；

(c)第一のミキサーから、少なくとも 20 phr の負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する混合物を送出し、ここで混合物は、工程(b)の開始時の液体含量未満の量まで減少された液体含量を有し、並びにここで、混合物は、 $100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲の材料温度を有すること；

(d)第二のミキサーにおいて、(c)由来の混合物を混合し、複合材料を得、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作されること：

(i) 5 psi 以下のラム圧；

(ii)その最高レベルの少なくとも 75% まで上昇されたラム；

(iii)浮動モードで操作されたラム；

(iv)混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；

(v)ミキサーは、ラムレスであること；及び

(vi)混合物の充填率が、 $25\% \sim 70\%$ であること；並びに

(e)第二のミキサーから、該複合材料の総重量を基に 3 重量%未満の液体含量を有する複合材料を送出すること：を含む、方法。

(112)

前記平均比出力が、混合時間にわたり少なくとも 3 kW/kg である、(111)記載の方法。

(113)

前記平均比出力が、混合時間にわたり少なくとも 4.5 kW/kg である、(111)記載の方法。

(114)

前記平均比出力が、混合時間にわたり $2.5 \sim 10 \text{ kW/kg}$ の範囲である、(111)記載の方法。

10

20

30

40

50

(115)

前記混合時間が、15分間を超えない、(111)～(114)のいずれか一項記載の方法。

(116)

前記混合時間が、ラム停止時間である、(111)～(115)のいずれか一項記載の方法。

(117)

前記混合時間が、(a)における装填から(c)における送出までの総混合時間である、(111)～(115)のいずれか一項記載の方法。

(118)

前記湿潤充填剤が、少なくとも30重量%の量で存在する液体を有する、(111)～(117)のいずれか一項記載の方法。

(119)

前記湿潤充填剤が、40%～65重量%の範囲の量で存在する液体を有する、(111)～(117)のいずれか一項記載の方法。

(120)

前記固体エラストマーが、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、機能性ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブチレン-ベースのエラストマー、ポリクロロブレンゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、ポリスルフィドゴム、ポリアクリレートエラストマー、フルオロエラストマー、パーフルオロエラストマー、シリコーンエラストマー、及びそれらの配合物から選択される、(111)～(119)のいずれか一項記載の方法。

(121)

前記充填剤が、炭素質材料、カーボンブラック、シリカ、ナノセルロース、リグニン、クレイ、ナノクレイ、金属酸化物、金属炭酸塩、熱分解炭素、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、又はそれらの組合せ、並びにそれらのコートされた及び処理された材料から選択された少なくとも1種の材料を含有する、(111)～(120)のいずれか一項記載の方法。

(122)

複合材料を調製する方法であって：

(a) 少なくとも固体エラストマー及びペレット化された湿潤充填剤の連続フローを、連続ミキサーの投入端へ装填し、ここで湿潤充填剤は、充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含むこと；

(b) 固体エラストマー及び湿潤充填剤を、連続ミキサーの長さ方向に沿って運搬し、ここで運搬時に、混合が、蒸発による液体の少なくとも一部の除去を伴い起こること；並びに

(c) 連続ミキサーの送出端から、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20 p h rの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること；を含む、方法。

(123)

前記連続ミキサーが、細長いチャンバーを有する、(122)記載の方法。

(124)

(b)における混合が、固体エラストマー及び湿潤充填剤の、細長いチャンバー内で軸方向に配向された1個以上のローターとの接触により起こる、(123)記載の方法。

(125)

1個以上のローターの温度が、制御される、(124)記載の方法。

(126)

(b)における運搬が、少なくとも1個の回転可能なスクリーにより実行され、これを

10

20

30

40

50

通じてまた混合が起こる、(122)記載の方法。

(127)

前記ミキサーが、二軸スクリュウ押出機である、(126)記載の方法。

(128)

(a)における装填が、少なくとも固体エラストマー及びペレット化された湿潤充填剤のプレー配合物の実質的な連続フローを装填することを含む、(122)～(127)のいずれか一項記載の方法。

(129)

(a)における装填が、固体エラストマーの第一の実質的な連続フロー及びペレット化された湿潤充填剤の第二の実質的な連続フローを、個別に装填することを含む、(122)～(127)のいずれか一項記載の方法。

(130)

前記ペレット化された湿潤充填剤が、カーボンブラック、ケイ素処理カーボンブラック、及びシリカから選択される、(122)～(129)のいずれか一項記載の方法。

(131)

前記固体エラストマーが、天然ゴム、機能性天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、機能性スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソブチレン-ベースのエラストマー、及びそれらの配合物から選択される、(122)～(129)のいずれか一項記載の方法。

(132)

複合材料を調製する方法であって：

(a)ミキサーに、固体エラストマー、並びに充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含有する湿潤充填剤を装填すること；

(b)1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成し、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに、蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去し、ここで該混合時に、ミキサーは、120℃以上の指定された温度に到達すること；

(c)該装填(a)又は該混合(b)時に、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を任意に添加し、並びにミキサーが指定された温度に達した後に、1種以上のゴム薬品を任意に添加すること；並びに

(d)ミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有し、並びにミキサーが指定された温度に達する前の該装填(a)及び該混合(b)は、1種以上のゴム薬品が実質的に存在せずに実行されること；を含む、方法。

(133)

加硫ゴムを調製する方法であって：

少なくとも1種の硬化剤の存在下で、(1)～(132)のいずれか一項記載の方法により調製された複合材料を、硬化し、加硫ゴムを形成することを含む、方法。

(134)

前記加硫ゴムが、同じ組成を有するドライミックス複合材料から調製された加硫ゴムの $\tan \delta$ 値未満である、 $\tan \delta$ 値を有する、(133)記載の方法。

(135)

前記加硫ゴムが、同じ組成を有するドライミックス複合材料から調製された加硫ゴムの引張応力比よりも大きい、引張応力比M300/M100を有し、ここでM100及びM300は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す、(133)又は(134)記載の方法。

(136)

前記加硫ゴムが、少なくとも5.9の引張応力比M300/M100を有し、ここでM1

10

20

30

40

50

00及びM300は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す、(133)～(135)のいずれか一項記載の加硫ゴム。

(137)

前記加硫ゴムが、0.22を超えない最大 $\tan \delta$ (60℃)を有する、(133)～(136)のいずれか一項記載の加硫ゴム。

(138)

前記加硫ゴム中の充填剤の少なくとも50wt%が、カーボンブラックであり、及び加硫ゴムが、少なくとも105の抵抗率指数を有する、(133)～(137)のいずれか一項記載の加硫ゴム。

(139)

加硫ゴムを調製する方法であって：

少なくとも1種の硬化剤の存在下で、(85)～(121)のいずれか一項記載の方法により調製された複合材料を、硬化し、加硫ゴムを形成することを含む、方法。

(140)

前記加硫ゴムが、工程(b)において送出された混合物から調製された加硫ゴムの $\tan \delta$ 値未満である、 $\tan \delta$ 値を有する、(139)記載の方法。

(141)

前記加硫ゴムが、工程(b)において送出された混合物から調製された加硫ゴムの引張応力比よりも大きい、引張応力比M300/M100を有し、ここでM100及びM300は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す、(139)又は(140)記載の方法。

(142)

エラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料であって、ここで充填剤が、充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%の量のカーボンブラックを含有し、並びにエラストマーが、エラストマーの総重量に対し少なくとも50重量%の天然ゴムを含有し、並びに複合材料が、以下の特性：

(a) 充填剤は、式(1)に従うエラストマー中の分散の状態を有する：

$$A \leq 1.25 * B + x \quad (1)$$

(式中：

Aは、複合材料中の充填剤粒子の面積相当直径(μm)の d_{90} であり、及び

Bは、[面積相当直径 $\geq 2 \mu\text{m}$ を有する粒子の総面積] / [総造影面積] $\times 100\%$ であり、ここで $B \geq 1\%$ であり、

A及びBは、ミクロトーム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定され、並びに

xは、15～20の範囲の数字である)；並びに

(b) 複合材料は、式(2)に従う特性を有する：

$$G'(0.1\%) / G'(200\%) \leq 0.1 * G'(50\%) - y \quad (2)$$

(式中、 $G'(0.1\%)$ は、0.1%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G'(200\%)$ は、200%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、 $G'(50\%)$ は、50%歪振幅で測定された動的貯蔵弾性率であり、動的貯蔵弾性率は、周波数1Hz、100℃で測定され、並びにyは、7～10の範囲の数字である)：を有する、複合材料。

(143)

前記エラストマーが、ポリブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムから選択された少なくとも1種のゴムを更に含有する、(142)記載の複合材料。

(144)

$x = 15$ である、(142)又は(143)記載の複合材料。

(145)

$y = 10$ である、(142)～(144)のいずれか一項記載の複合材料。

(146)

前記カーボンブラックが、少なくとも $60 \text{ m}^2/\text{g}$ のSTSAを有する、(142)～(145)のいずれか一項記載の複合材料。

10

20

30

40

50

(147)

前記カーボンブラックが、少なくとも75mL/100gのCOANを有する、(142)～(146)のいずれか一項記載の複合材料。

(148)

前記カーボンブラックが、1～1.2の範囲のBET/STSA比を有する、(142)～(147)のいずれか一項記載の複合材料。

(149)

前記複合材料が、60phr以下のカーボンブラック負荷量を有する、(142)～(148)のいずれか一項記載の複合材料。

(150)

前記充填剤が更に、シリカを含有する、(142)～(149)のいずれか一項記載の複合材料。

(151)

(142)～(150)のいずれか一項記載の複合材料を、少なくとも1種の硬化剤の存在下で、硬化することを含む、加硫ゴムを製造する方法。

(152)

(142)～(150)のいずれか一項記載の複合材料から調製された加硫ゴム。

(153)

エラストマー中に分散された充填剤を含有する加硫ゴムであって、ここで充填剤が、カーボンブラックを充填剤の総重量に対し少なくとも50重量%量で含有し、及びエラストマーが、天然ゴムをエラストマーの総重量に対し少なくとも50重量%含有し、並びにここで：

カーボンブラックは、少なくとも60m²/gのSTSA、及び1～1.2の範囲のBET/STSA比を有し；並びに

加硫ゴムは、式(3)を満足する抵抗率及び分散の特性：

$$[\ln(R) - 3.8] / [0.28 * \delta] \geq 0.0004 * v + 0.9 \quad (3)$$

(式中：

Rは、抵抗率(ohm・cm)であり；

$$\delta = (6000 \cdot [0.806 \cdot \phi^{-1/3} \beta^{-1/3} - 1] / \rho S) \times \beta^{1.43}$$

ここで：

ϕ = 複合材料中のカーボンブラックの体積分率、

S = カーボンブラックのBET表面積(m²/g)、

ρ = カーボンブラック密度、1.8g/cm³と推定される

$\beta = \phi_{eff} / \phi$ 、

ϕ_{eff} は、

$$\phi_{eff} = \phi [1 + (0.0181 * COAN)] / 1.59$$

から計算されたオクルードされたゴムを考慮した、カーボンブラックの有効体積分率であり；ここでCOANは、ASTM D3493により決定されたカーボンブラックの圧縮油吸収量であり；並びに

$v \geq 65$ 、ここでvは、ミクロトーム切片の透過モードの光学顕微鏡により決定された、少なくとも4μmの面積相当直径を有する粒子/mm²の数値である)：を有する、加硫ゴム。

(154)

前記エラストマーが、ポリブタジエンゴム及びスチレン-ブタジエンゴムから選択された少なくとも1種のゴムを更に含有する、(153)記載の加硫ゴム。

(155)

前記カーボンブラックが、少なくとも75mL/100gのCOANを有する、(153)又は(154)記載の加硫ゴム。

(156)

前記充填剤が、シリカを更に含む、(153)～(155)のいずれか一項記載の加硫ゴ

10

20

30

40

50

ム。

(157)

前記加硫ゴムが、少なくとも5.9の引張応力比 $M300/M100$ を有し、ここで $M100$ 及び $M300$ は、各々、100%及び300%伸長時の引張応力を指す、(153)～(156)のいずれか一項記載の加硫ゴム。

(158)

前記加硫ゴムが、0.22を超えない最大 $\tan \delta$ (60℃)を有する、(153)～(157)のいずれか一項記載の加硫ゴム。

(159)

(153)～(158)のいずれか一項記載の加硫ゴムを含有する処理されたタイヤ。

(160)

(153)～(158)のいずれか一項記載の加硫ゴムを含有する製品。

(161)

前記製品が、空気式タイヤ、非空気式又は中実タイヤに混入されている、(160)記載の製品。

(162)

前記製品が、再生タイヤのためのタイヤトレッド、アンダートレッド、インナーライナー、側壁、側壁インサート、ワイヤスキム、及びクッションゴムから選択された、(160)記載の製品。

(163)

前記製品が、ホース、ライニング、ライナー、シール、ガasket、防振製品、トラック、トラックプロペラ車両装置のためのトラックパッド、エンジンマウント、地震安定化装置、採掘装置用篩、採掘装置用ライニング、コンベヤベルト、シュートライナー、スラリーポンプライナー、泥水ポンプ羽根車、バルブシート、バルブ本体、ピストンハブ、ピストン棒、プランジャー、スラリー混合用羽根車及びスラリーポンプ羽根車、粉碎ミルライナー、サイクロン及び液体サイクロン、伸縮継手、船舶機器用の浚渫ポンプ及び船外機ポンプのためのライニング、船舶用シャフトシール、並びにプロペラシャフトから選択される、(160)記載の製品。

(164)

集積された製造作業において複合材料を調製する方法であって：

(a) 湿潤充填剤である最終製品が、充填剤及び湿潤充填剤の総重量を基に少なくとも15重量%の量で存在する液体を含むようなプロセスにより、充填剤製造施設において、充填剤を製造すること；

(b) 該湿潤充填剤を、少なくとも1個のミキサーへ運搬すること；

(c) 該少なくとも1個のミキサーに、少なくとも固体エラストマー及び該湿潤充填剤を装填し、ここで少なくとも1個のミキサーは、少なくとも1つの温度制御手段を有すること；

(d) 1以上の混合工程において、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤を混合し、混合物を形成し、並びに該混合工程の少なくとも1つにおいて、少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに、蒸発により混合物から液体の少なくとも一部を除去すること；並びに

(e) 少なくとも1個のミキサーから、10%を超えない充填剤収量損失で少なくとも20phrの負荷量でエラストマー中に分散された充填剤を含有する複合材料を送出し、ここで複合材料は、該複合材料の総重量を基に10重量%を超えない液体含量を有すること；を含む、方法。

(165)

以下のパラメータの1以上が、該方法時に利用される：

－少なくとも1つの温度制御手段が、該混合時に、65℃以上の温度 T_z に設定されること；及び／又は

－該混合時に、1個以上のローターは、混合時間の少なくとも50%について、少なくと

10

20

30

40

50

も 0.6 m/s の先端速度で操作されること；及び／又は

－ミキサーに、少なくとも、天然ゴムを少なくとも $50 \text{ wt\%}$ を含有する固体エラストマー及び湿潤充填剤を装填し、ここで少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の乾燥重量ベースの充填率は、 68% を超えないこと；及び／又は

－少なくとも1つの温度制御手段により制御されたミキサー温度で該混合を実施し、並びに混合時間にわたり少なくとも 2.5 kW/kg の平均比出力を適用すること；及び／又は

－混合が、連続混合工程であり、並びに装填が、連続ミキサーへ、少なくとも固体エラストマー及び湿潤充填剤の連続フローを、装填することを含むこと；及び／又は

－複合材料を得るための第二のミキサーであって、ここで第二のミキサーは、以下の条件の少なくとも1つの下で操作される：(i) 5 psi 以下のラム圧；(ii) その最高レベルの少なくとも 75% まで上昇されたラム；(iii) 浮動モードで操作されたラム；(iv) 混合物と実質的に接触しないように配置されたラム；(v) ミキサーは、ラムレスである；並びに、(vi) 混合物の充填率が、 $25\% \sim 70\%$ の範囲であること；及び／又は

－少なくとも 1500 kJ/kg 複合材料の得られる全比エネルギーを生じる、混合時間の少なくとも 50% について、少なくとも 0.5 m/s の先端速度での1個以上のローター操作であって、ここで湿潤充填剤は、湿潤粒子状充填剤であること；及び／又は

－任意に、該装填 (a) 又は該混合 (b) 時における、分解防止剤及びカップリング剤から選択された少なくとも1種の添加物を添加し、並びに任意に、ミキサーが 120°C 以上の温度へ到達した後に、1種以上のゴム薬品を添加すること：(164) 記載の方法。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 クチョフスキー ヤコフ イー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02474 アーリントン ソレンソン コート 9
- (72)発明者 グリーン マーティン シー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 チャン ピン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 ドーシ ダヴァル エイ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 リ ジャシー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 モーリス マイケル ディー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 フルト ブライアン エヌ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 ディキンソン ラルフ イー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 ユロフスカヤ イリーナ エス
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01886 ウェストフォード ウッドリッジ レーン 9
- (72)発明者 ルンプフ フレデリック エイチ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 チョーダリー サティアン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 アリ ハッサン エム
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 ニコバ アニ ティー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157
- (72)発明者 ション ジンチェン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開2012-062393 (JP, A)
米国特許出願公開第2019/0002702 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 3/20
C08K 3/04
C08L 7/00