

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29B 15/04 (2006.01)

B29B 7/46 (2006.01)

B29B 7/72 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00808002. X

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317115C

[22] 申请日 2000.4.13 [21] 申请号 00808002. X

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 16 [33] US [31] 60/129,791

[86] 国际申请 PCT/US2000/009925 2000. 4. 13

[87] 国际公布 WO2000/062990 英 2000. 10. 26

[85] 进入国家阶段日期 2001. 11. 23

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 钟 斌 苏珊·W·格林

伊凡·Z·波多布尼克

约瑟夫·查恩西奥洛

[56] 参考文献

US 4299952 1981. 11. 10

US 4542992 1985. 9. 24

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 8 页

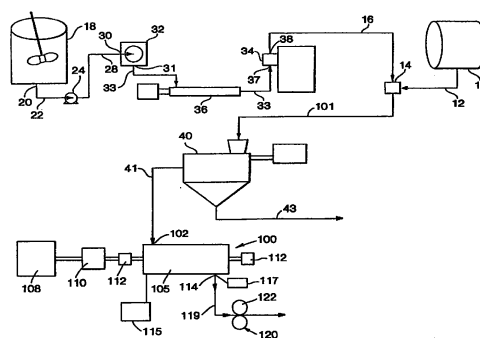
[54] 发明名称

制备和处理新弹性体复合料的方法和设备

[57] 摘要

在具有延伸的加工室(104)中轴向排列的多个转子(106)的连续配混器(100)中加工弹性体母料。任选的,其它材料如添加剂(58,59)、其它的弹性体组合物等配混入母料中。然后优选把母料在开炼机(120)中进一步加工。达到了更好地控制门尼粘度。在一些优选的实施方案中,由新的连续流方法和设备制备了弹性体复合共混料,其中将粒状填料(57)和弹性体胶乳(58)的物料流加入到凝聚反应器的混合区(14,50)中,以形成从混合区(50)经凝聚区(52)至反应器出料端(68)的连续的半承压流混合物。将粒状填料流在高压下加入到混合区(50)中,例如形成射流,目的是将弹性体胶乳流足够强有力地输送,以使在出料端(68)之前用粒状填料将弹性体基本上完全凝聚,无需包括暴露于酸或盐溶液或类似物的凝聚步骤,即可实现高效和有效的弹

性体的凝聚。把该凝聚的弹性体和粒状填料复合料加入到前述连续配混器(100)中来加工和控制其水分和门尼粘度。如此制备了新型弹性体复合共混料。这些新型弹性体组合物结合了以前从未达到的材料性能,如填料、弹性体的选择,填料的掺入量,水份含量、门尼粘度、分子量和结合橡胶之间的平衡、以及粗粒分散水平。



1. 一种处理具有粒状填料和弹性体的基本上凝聚的母料的方法，该方法包括以下步骤：

把母料加入到连续配混器的加料口中，该配混器具有在延伸的加工室中轴向排列的多个转子；

通过控制转子的操作连续配混器的加工室来加工母料；以及从连续配混器的排料孔中排出母料。

2、根据权利要求1的方法，还包括把来自连续配混器的排料孔中的母料通过开炼机的步骤。

3、根据权利要求2的方法，还包括把来自开炼机的母料通过具有喷水的冷却系统、把来自冷却系统的母料通过造粒机、和把来自造粒机的母料通过打包机的步骤。

4、根据权利要求1的方法，还包括在连续配混器中把其它的材料配混入母料中的步骤。

5、根据权利要求4的方法，其中该另外的材料选自另外的填料、另外的弹性体母料、第二母料、油和其它填加剂。

6、根据权利要求1的方法，其中连续配混器干燥母料。

7、根据权利要求1的方法，其中连续配混器控制母料的门尼粘度。

8、一种制备弹性体复合料的连续流方法，包括以下步骤：

把包括弹性体胶乳的第一流体的连续流加入到凝聚反应器的混合区中，该凝聚反应器限定了从混合区延伸至排料端的延长的凝聚区；

在加压下把具有粒状填料的第二流体的连续流加入凝聚反应器的混合区中，形成与弹性体胶乳的混合物，把该混合物作为连续流通入到排料端，粒状填料有效地凝聚了弹性体胶乳，其中在混合区中有效进行第一流体和第二流体的混合，在排料端之前基本上用粒状填料完全凝聚该弹性体胶乳；

从凝聚反应器的排料端排出基本上为连续流的弹性体复合料；

把基本上为连续流的弹性体复合料加入到连续配混器的加料口中，该配混器具有在延伸的加工室中轴向排列的多个转子；

通过控制转子的操作连续配混器的加工室来加工弹性体复合料； 和

从连续配混器的排料孔中排出弹性体复合料。

9、根据权得要求 8 的方法，还包括通过开炼机来加工来自于从连续配混器的排料孔的弹性体复合料的步骤。

10、根据权利要求 9 的方法，还包括把来自开炼机的母料通过具有喷水的冷却系统、把来自冷却系统的母料通过造粒机、和把来自造粒机的母料通过打包机的步骤。

11、制备具有粒状填料分散在弹性体中的弹性体复合料的设备，包括：  
一个限定混合区和从混合区延伸至排料端的延长的凝聚区的凝聚反应器；

用于把弹性体胶乳流连续加入混合区的胶乳加料装置；

用于把粒状填料流作为连续射流加入到混合区中以与从混合区流入到凝聚区的排料端的弹性体胶乳流形成混合物的填料加料装置，其中混合区与排料端之间的距离足以允许弹性体在排料端之前基本上完全凝聚；和

一个连续配混器，该配混器有一个来接受弹性体胶乳和粒状填料的凝聚混合物的操作性地连到凝聚区的排料端的加料口、排料孔、延长的加工室、和在加工室中轴向排列的多个转子。

12、根据权利要求 11 的设备，还包括输送设备，来把基本上为连续流的弹性体复合料从凝聚区的排料端输送到连续配混器的加料口中。

13、根据权利要求 11 的设备，还包括

由输送机连到连续配混器的排料口的开炼机；

具有喷水并由输送机连到开炼机上的冷却系统；

由输送机连到冷却系统上的造粒机；和

由输送机连到造粒机上打包机。

14、一种含有基本上为凝聚的弹性体的弹性体复合料，其中粒状填料由下述方法分散在该弹性体复合料中：

把包括弹性体胶乳的第一流体的连续流加入到凝聚反应器的混合区中，该凝聚反应器限定了从混合区延伸至排料端的延长的凝聚区；

在加压下把具有粒状填料流的第二流体的连续流加入凝聚反应器的混合区中，与弹性体胶乳形成混合物，把该混合物作为连续流通入到排料端，粒状填料有效地凝聚了弹性体胶乳，其中在混合区中有效进行第一流体和第二流体的混合，来在排料端之前基本上用粒状填料完全凝聚该弹性体胶

乳;

从凝聚反应器的排料端排出基本上为连续流的弹性体复合料;

把来自于凝聚反应器的排料端的弹性体复合料加入到连续配混器的加料口中, 该配混器具有在延伸的加工室中轴向排列的多个转子;

通过控制转子的操作用连续配混器的加工室来加工弹性体复合料; 和从连续配混器的排料孔中排出弹性体复合料。

## 制备和处理新弹性体复合料的方法和设备

### 发明领域

本发明涉及一种制备和处理新弹性体复合料的方法,以及由这些方法制得的新型弹性体组合物。更特别地,本发明涉及制备和处理粒状填料细分散于弹性体中的弹性体复合料如炭黑粒状填料细分散在天然橡胶中的弹性体复合料的连续流动法和设备,以及由这些母料组合物形成的橡胶材料和制品。

### 背景技术

商业上具有重要意义的许多制品是由弹性体组合物形成的,在这些弹性体组合物中粒状填料分散于任何各种形式的合成弹性体、天然橡胶或弹性体共混体中。例如,在天然橡胶和其它弹性体中,炭黑被广泛地用作增强剂。通常是制备一种母料,即填料、弹性体和各种任选添加剂如增量油的预混物。炭黑母料是由不同等级的商品可得的炭黑制备的,这些炭黑每单位重量的表面积和“结构”上均不同。尽管使用现在可得的材料和生产工艺可实现范围很广的性能特性,但在工业上一直需要发展具有改进性能并降低现有生产工艺的成本和复杂性的弹性体组合物。特别是如大家所公知的,粗粒分散的量,即炭黑或其它填料在弹性体内分散的均匀性,会严重地影响性能特性。对于用强力混合炭黑或其它填料与天然橡胶或其它弹性体(例如在班伯里混炼机或类似的设备中)制备的弹性体组合物,在粗粒分散体中任何的提高均需要时间更长或更强力的混合,所带来的不利之处是增加了能耗,延长了生产时间以及类似一些问题。对于具有一定表面积和结构特性的炭黑填料来说,超过一定程度的分散,用公知的混合设备和工艺已经是不可能或商业上不实际的了。此外,这种延长时间或更强力的混合,由于降低了其分子量而使天然橡胶降解,使得最终的弹性体配料对于某些应用来说是不希望的。

除干混工艺外,连续地将胶乳和炭黑浆料加入到搅拌的凝聚罐中也是公

知的。这种“湿法”工艺通常用于合成弹性体，如 SBR 中。凝聚罐中含有一种凝聚剂，如典型地 pH 值约 2.5~4 的盐或含水的或酸性溶液。胶乳和炭黑浆料在凝聚罐中混合并凝聚为小的颗粒(典型地直径为几毫米)，称为湿碎粒。典型地，通过振动筛或类似物将碎粒和酸废液分离。然后将碎粒倾倒入第二搅拌罐中，在那里将其洗涤至 pH 值为中性或接近中性。然后再使这些碎粒经历其它的振动筛或干燥步骤等。对于天然和合成弹性体的凝聚，已提出过这一方法的不同改变。在与本发明类似的为 Cabot Corporation 申请的、授予 Hagopian 等的 U.S.P.4029633 中，公开了一种制备弹性体母料的连续法。制备一种炭黑的含水浆料并与天然或合成弹性体胶乳混合。任选地使用任何各种公知的膏化剂，将该混合物进行所谓的膏化操作。在炭黑/胶乳混合物的膏化处理之后，将其进行凝聚步骤。特别地，将膏化的炭黑/胶乳混合物以单一粘附流的形式引入到凝聚液流的中央。在凝聚前，膏化的炭黑/胶乳混合物固体流通过凝聚液流而经历了剪切和雾化，然后再经过一适宜的反应区而完成凝聚。在这一凝聚步骤后，该方法剩下的部分实质上与通常的一样，包括从废物“乳清”中分离出碎粒，并洗涤和干燥这些碎粒。一种有些类似的方法公开于授予 Heller 等的 U.S.P.3048559。将炭黑的含水浆料连续地与天然或合成弹性体或胶乳的物料流进行混合。在被称为包括强烈水压湍流和冲击的条件下混合这两种物料流。如上述 Hagopian 等的专利的情形，炭黑浆料和弹性体胶乳的混合流随后通过加入酸或盐凝聚液而凝聚。

由于一段时间以来，炭黑在天然橡胶中的良好分散已被确认为是获得良好质量和稳定产品性能的最重要的目标之一，因此在橡胶中的分散质量的评价方法上，人们作出了大量的努力。已开发的方法包括例如，Cabot 分散图 (Cabot Dispersion Chart) 和各种图象分析法。分散质量即可被定义作达到的混合状态。炭黑的理想分散状态是，炭黑附聚体(或颗粒)被破碎为相互间均匀分离(由分配混合实现)的聚集体(通过分散混合实现)，所有炭黑聚集体的表面被橡胶基质完全润湿(通常称作掺混)。

炭黑或其它填料在未固化的天然橡胶和其它适宜的弹性体中的粗粒分散，可用切割表面样品的图象分析来评价。典型地，在切割表面上任意选取 5 至 10 个光学图象用作图象分析。优选地，用数字式滤波器技术除去刀痕等。这样切割表面的图象分析就提供了有关炭黑在天然橡胶配料中分散质量的信息。特别地，未分散面积的百分数  $D(\%)$  表示炭黑粗粒分散的质量。随着

粗粒分散质量的降低，未分散面积的百分数增加。因此，可通过降低未分散面积的百分数来提高分散质量。

一种商品图象分析仪，如由 Kontron Elektronik GmbH(Munich, Germany) 可得的 IBAS 小型图象分析仪，可被用来测定炭黑或其它填料的粗粒分散。典型地，在橡胶工业上使用的定量粗粒分散测试中，临界尺寸为 10 微米。典型地，尺寸大于约 10 微米的缺陷由未分散的炭黑或其它填料，以及任何粗粒分或其它污染物构成，它们将影响视觉和功能性能。因此，测定粗粒分散包括，用图象分析法测定每单位考察面积上的表面上(由显微切片、挤出或切割产生)尺寸大于 10 微米的这类缺陷的总面积。粗粒分散 D(%)由下述计算：

$$\% \text{ 未分散面积}(\%) = \frac{1}{A_m} \sum_{i=1}^m N_i \frac{\pi D_i^2}{4}$$

其中  $A_m$  = 考察的总样品表面积

$N_i$  = 尺寸为  $D_i$  的缺陷的数目

$D_i$  = 具有与该缺陷相同面积的圆的直径(等价圆直径)

$m$  = 图象的数目

在各种粒状填料分散于适当的弹性体中的弹性体配料工业中，特别是例如炭黑分散于天然橡胶的情形，长期以来人们一直需要改进的粗粒分散。如上所讨论的，改进的粗粒分散可相应地提供改进的美观和功能特性。特别希望的是炭黑在天然橡胶中新的弹性体配料，其中天然橡胶的分子量较高而同时又能实现改进的粗粒分散。

本发明的目的就是解决这些长期存在的需要中的一部分或全部。

### 发明概述

按照本发明的第一方面内容，处理具有粒状填料和弹性体的基本上为凝聚的母料的方法包括以下步骤：把母料加入到连续配混器的加料口中，该配混器具有在延伸的加工室中轴向排列的多个转子；通过控制转子的操作用连

续配混器的加工室来加工母料；并从连续配混器的排料孔中排出母料。在一些优选的实施方案中，该方法还包括通过开炼机来从连续配混器的排料孔中通过母料的步骤，和/或在连续配混器中把其它的材料配混入母料中的步骤。在一些优选的实施方案中，另外的材料可选自另外的填料、另外的弹性体、第二母料、油和其它填加剂。在一些优选的实施方案中，连续配混器干燥母料。在一些优选的实施方案中，连续配混器控制母料的门尼粘度。

按照本发明的另一方面内容，制备弹性体复合料的连续方法包括以下步骤：把包括弹性体胶乳的第一连续流加入到凝聚反应器的混合区中，该凝聚反应器限定了从混合区延伸至排料端的延长的凝聚区；在加压下把具有粒状填料的第二液体的连续流加入凝聚反应器的混合区中，形成与弹性体胶乳的混合物，把该混合物作为连续流通入到排料端，粒状填料有效地凝聚了弹性体胶乳，其中在混合区中有效进行第一液流和第二液流的混合，在排料端之前基本上用粒状填料完全凝聚该弹性体胶乳；从凝聚反应器的排料端排出基本上为连续流的弹性体复合料；把基本上为连续流的弹性体复合料加入到连续配混器的加料口中，该配混器具有在延伸的加工室中轴向排列的多个转子；通过控制转子的操作连续配混器的加工室来加工弹性全复合料；并从连续配混器的排料孔中排出弹性体复合料。在一些优选的实施方案中，该方法还包括通过开炼机来加工来自于从连续配混器的排料孔的弹性体复合料的步骤。

按照本发明的另一方面内容，制备具有粒状填料分散在弹性体中的弹性体复合料的设备包括：一个限定混合区和从混合区延伸至排料端的延长的凝聚区和凝聚反应器；用于把弹性体胶乳流连续加入混合区的胶乳加料装置；用于把粒状填料作为连续射流加入到混合区中以与从混合区流入到凝聚区的排料端的弹性体胶乳液形成混合物的填料加料装置，其中混合区与排料端之间的距离足以允许弹性体在排料端之前实质上完全凝聚；和一个连续配混器，该配混器有一个来接受弹性体和粒状填料的凝聚混合物的操作性地连到凝聚区的排料端的加料口、排料孔、延长的加工室、和在加工室中轴向排列的多个转子。在一些优选的实施方案中，该设备还包括输送设置，来把基本上为连续流的弹性体复合料从凝聚区的排料端输送到连续配混器的加料口中。

根据本发明的另一方面，一种含有基本上为凝聚的弹性体的弹性体复合

料，其中粒状填料由下述方法分散在该弹性体复合物中：把包括弹性体胶乳的第一连续流加入到凝聚反应器的混合区中，该凝聚反应器限定了从混合区延伸至排料端的延长的凝聚区；在加压下把具有粒状填料的第二液体的连续流加入凝聚反应器的混合区中，形成与弹性体胶乳的混合物，把该混合物作为连续流通入到排料端，粒状填料有效地凝聚了弹性体胶乳，其中在混合区中有效进行第一液流和第二液流的混合，在排料端之前基本上用粒状填料完全凝聚该弹性体胶乳；从凝聚反应器的排料端排出基本上为连续流的弹性体复合料；把基本上为连续流的弹性体复合料加入到连续配混器的加料口中，该配混器具有在延伸的加工室中轴向排列的多个转子；通过控制转子的操作连续配混器的加工室来加工弹性全复合料；和从连续配混器的排料孔中排出弹性体复合料。

根据另一方面，在上述的连续配混器中把母料与其它材料一起加工。具体地，另外的材料可以是另外的填料；另外的弹性体；另外包括弹性体复合物和炭黑或其它填料的母料；任何各种已知的用于弹性体复合料的添加剂，如抗氧化剂、抗臭氧化剂、增塑剂、加工助剂(如液体聚合物、油等)、树脂、助燃剂、增量油、润滑剂、和任何它们的混合物；和硫化体系、或任何这些的混合物。

按照本发明的另一方面内容，制备弹性体母料的方法包括：同时将粒状填料流和弹性体胶乳流加入到凝聚反应器的混合区内，接着在脱水挤出机和连续配混器中进一步加工，如上所述。最优选凝聚反应器、脱水挤出机和连续配混器在一个连续流水生产线中一起操作。凝聚反应器的凝聚区从混合区开始延伸，优选地，在从入口端至出料端的下游方向上，截面积逐渐增加。弹性体胶乳或者为天然胶乳或者为合成胶乳，粒状填料流含有有效凝聚胶乳的炭黑或其它粒状填料。优选地，粒状填料流以连续的高速率喷射流的形式加入到混合区中，而胶乳流则以低速率加入。粒状填料流的速率、流速和粒料浓度要足以导致与胶乳流体高剪地混合，在至少凝聚区的上游部分中的和混合物的湍流，以使在出料端之前弹性体胶乳和粒状填料基本上完全凝聚。按照优选的实施方案，这样即可实现基本上完全凝聚，而不需要使用酸或盐凝聚剂。在共同所有的且在待审的 US 申请系列号 08/823,411 和公开的 PCT 申请系列号 PCT/US97/05276 中详细讨论了凝聚反应器，这两件专利申请引入本文作为参考。把来自凝聚反应器的母料通过脱水挤出机除去母料中的大

部分水并加入到上述连续配混器的加料口中，优选以来自凝聚反应器的连续液流形式。连续配混器干燥弹性体母料，并控制弹性体母料的门尼粘度，并在一些优选的实施方案中，通过调节连续配混器的操作参数(包括转子速率、排料孔的开口尺寸、排料孔温度和加工室温度)来控制母料的其它特性和性能参数。在一些优选的实施方案中，非必要地在连续配混器后通过开炼机来进一步加工母料，以进一步控制母料的门尼粘度。由于由凝聚反应器制备的弹性体母料具有在一些用途中太高的门尼粘度，这一点特别有利。现在发现通过连续配混器和开炼机进一步加工母料，提供了优异的产品控制，从而达到了所要的门尼粘度和水分含量。

在特别优选的实施方案中，上述的脱水挤出机由用于把母料从凝聚反应器输送到脱水挤出机的传输器或导管连接到凝聚反应器上，连续配混器直接设置在脱水挤出机的下游，从而以连续流方式制备和处理母料。因此，为形成和处理弹性体母料提供了连续的工艺管线，其显著提高了生产效率。在连续管线中使用连续配混器和脱水挤出机和凝聚反应器可有利于控制和改变和线料制备和处理管线中的操作参数，而不中断连续工艺管线。

在设备方面，上述的凝聚反应器、脱水挤出机和连续配混器接入母料制备和处理管线中。根据一些优选的实施方案中，提供开炼机来冷却弹性体母料并进一步控制母料通过连续配混器后的门尼粘度。

在另一设备方面，提供用于优选在低压、基本上层状流条件下把弹性体胶乳流加入到前述凝聚反应器的混合区中的装置，和提供用于在足以形成适当速率或动能来拖动弹性体胶乳、并在产物向下从混合区达到凝聚反应器的排料端之前达到凝聚的的射流的压力下，同时把粒状填料加入混合区中的装置。根据下面详述的一些优选的实施方案，用于加入弹性体胶乳的装置和用于加入粒状填料的分开的装置每种都包括在混合头中的加料通道，该加料通道与限定凝聚区的基本为管状的元件为一个整体。混合区可提供在混合头内的这些加料通道的连接处。根据一些优选的实施方案，混合区简单是凝聚区的轴向延伸。在一些优选方案中凝聚反应器的截面积逐渐增加是连续的，并在另外一些优选实施方案中是阶梯状的。脱水挤出机和连续配混器位于凝聚反应器的下游来进一步处理弹性体母料，提供干燥和控制弹性体母料的门尼粘度和其它特性和性能参数。在一些优选的实施方案中，开炼机可连入连续配混器的排料孔中，直接或通过输送器或其它导管来连接，从而进一步加工

母料。下面更详细介绍本文公开的用于弹性体母料连续流生产的设备的另外非必要的和优选的特征。

按照本发明再一方面的内容，提供了一种作为上述方法产物的弹性体复合共混料。按照优选的实施方案，提供的新型弹性体复合物具有前所未有的粒状填料的粗粒分散水平，弹性体分子量，粒料加入量，粒状填料的选择(包括，例如特别高表面积和低结构的炭黑填料)、受控的门尼粘度和/或其它特性或性能特征。另一方面，对于给定的门尼粘度可在母料的分子量和结合橡胶之间得到适当的平衡。在这方面，这里公开的方法和设备即使对于某些填料，如结构与表面积比 DBP:CTAB 小于 1.2，甚至小于 1 的炭黑，也可在弹性体如天然橡胶中获得良好的粗粒分散，而弹性体的分子量和特别控制的门尼粘度降低很小。按照本发明再一方面的内容，还提供了中间产物以及最终产物，它们是由这里公开的方法而制得的弹性体复合物形成的。

本发明各种实施方案的这些和其它方面及有利之处，将通过下面某些优选实施方案的进一步详述，而被进一步地理解。

### 附图简述

下面对于某些优选实施方案的说明，将参考附图，其中：

图 1 为说明按照某些优选实施方案制备弹性体母料的设备和方法的流程示意图；

图 2 为与图 1 的流程示意图一致的优选实施方案的部分示意的正视图；

图 3 为与图 1 的流程示意图一致的另一优选实施方案的部分示意的正视图；

图 4 为装配图 3 实施方案的混合头/凝聚反应器的部分正视图；

图 5 为对应图 4 的部分正视图，说明的是另一优选的实施方案；

图 6 为从图 5 的线 6-6 处切开而得到的剖视图；

图 7 为适用于另一优选实施方案的混合头的剖视图；

图 8 为表示图 1 的连续配混器的图 1 母料生产管线的另一实施方案一部分的示意流程图；

图 9 为表示图 1 的方法和设备的另一实施方案一部分的示意流程图；

应当理解的是，这些附图在比例上并不是很精确。为表述方便或说明得

清楚，某些特征可能被放大或缩小。除非另加说明或在文中另有清楚的表述，在下述中所用的方向性数字是基于图中所示的各组件的走向。通常，按照本发明的不同实施方案的设备可以不同的排列方式使用。在保持本发明有益之处的前体下，使用一般性的技能并考虑到对于特定应用的那些公知因素，如所需的产量、材料的选择、工作周期等，来确定本发明设备的适宜尺寸和连接走向，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的。在一个图中用到的参考数字也可用于其它图中，代表相同的特征或元件。

### 某些优选实施方案的详细说明

下面详细介绍本发明的一些优选的实施方案，但并不把本发明限于下面所述的实施方案中。

利用这里公开的方法和设备，可以加工湿的弹性体母料以除去水分、降低门尼粘度、和/或把它与其它材料进行配混。优选母料的制备为：该方法包括在湍流水平和甚至不使用通常的凝聚剂而可足以实现凝聚的流动控制条件下，以涉及弹性体胶乳和粒状填料流混合物的连续流法制备弹性体母料。事实上，立即就会看出它的巨大的商业益处，即，不需要将弹性体和填料进行强力的干素炼，或者将液态胶乳/粒料组合物暴露于凝聚剂流或凝聚剂罐，即可获得弹性体母料碎粒，也就是凝聚的胶乳。因此，在一般的商业操作中，可以省去使用酸性凝聚溶液的成本和复杂操作。包括了胶乳和粒料的预混合的现有技术，如上述 Heller 等的专利和 Hagopian 等的专利均未意识到可以不将胶乳/粒料混合物暴露于通常的凝聚剂溶液，以及其所带来的成本和废物处理的不利之处，而实现凝聚。由该连续法制备的弹性体母料具有在一些领域中太高的门尼粘度和水分。使用下面详述的脱水挤出机和连续配混器，干燥了弹性体母料并控制其门尼粘度，同时使分子量和结合的橡胶最佳化。

可以准确地计量胶乳流和粒状填料流加入到凝聚反应器的混合区中的速率，以获得高的产出速率，而在凝聚反应器的出料端，在产物碎粒中几乎没有游离胶乳和未分散的填料。不想受理论的限制，现可理解为除了凝聚固体在混合区和/或在下游凝聚区中形成，在混合区中建立了一种准单一相体系。为强烈混合和将粒料分散在胶乳流中并凝聚，粒状填料流加入到凝聚反应器混合区中的非常高的速率，以及它相对于胶乳物料流的速率差，据信在

获得足够的湍流，即通过粒状填料射流的冲击而使胶乳受到的足够强力剪切上，是非常重要的。高混合能量制备出具有良好分散的产物母料碎粒，同时产物的输送受到控制。产生的凝聚物然后形成所需的挤出物。

下面讨论为制备这里公开的新的弹性体组合物的某些优选实施方案，包括方法和设备。尽管本发明的各种优选实施方案可以使用多种不同的填料和弹性体，但下述关于本发明方法和设备方面的详细描述的一些部分，为方便起见在某些情形下，将主要说明它们在制备含有天然橡胶和炭黑的母料中的应用。在保持本发明有益之处的前提下，按照下述的操作原则使用这里公开的方法和设备，制备含有许多可选择的或其它的弹性体、填料和其它材料的母料，对于本领域技术人员来说是在其能力范围内的。简单地说，这种制备弹性体母料的方法包括，同时将炭黑或其它填料的浆料与天然橡胶胶乳流或其它适宜的弹性体流加入到凝聚反应器的混合区中。凝聚区从混合区开始延伸，优选地，在从入口端到出料端的下游方向上，其截面积逐渐增加。优选地，浆料以连续的高速率射流流体的形式加入到混合区中，而天然橡胶胶乳流则以相对较低的速率加入。填料浆料的高速率、流速和粒料浓度要足以形成混合物和胶乳流的高剪切，混合物的湍流要至少在凝聚区的上游部分中形成，并且在出料端之前基本上完全凝聚弹性体胶乳。按照优选的实施方案，这样即可实现基本上完全凝聚，而不需要使用酸或盐凝聚剂。优选的制备弹性体母料的连续流法包括，将胶乳流和填料浆料连续并同时地加入到凝聚反应器的混合区中，在凝聚区中形成胶乳和填料浆料的混合物的连续半承压流。以“蠕虫”或小球形式的弹性体母料碎粒，以基本上连续流动的形式从凝聚反应器的出料端被送出，在这同时胶乳和炭黑浆料物料流不断地被送入凝聚反应器的混合区中。明显地，为便于控制和收集弹性体母料产物，如立即进行和随后的其它处理步骤，在凝聚反应器的出料端，柱塞流和大气压或接近大气压的条件是有利的。可以准确地计量天然橡胶胶乳流和炭黑浆料加入到凝聚反应器的混合区中的速率，以获得高的产出速率，而在凝聚反应器的出料端，在产物碎粒中几乎没有游离胶乳和未分散的炭黑。不想受理论的限制，现可理解为除了凝聚固体在混合区和/或在下游凝聚区中形成，在混合区中建立了一种准单一相体系。为强烈混合和将粒料分散在胶乳流中并凝聚，炭黑浆料加入到凝聚反应器混合区中的非常高的速率，以及它相对于天然橡胶胶乳物料流的速率差，据信在获得足够的湍流，即通过粒状填料射流

的冲击而使胶乳受到的足够强力剪切上，是非常重要的。高混合能量制备出具有良好分散的新的产物，同时产物的输送受到控制。产生的凝聚物然后形成所需的挤出物。然后，优选通过脱水挤出机除去挤出物中的大量水(如约 80 %的水含量到 15-25%的水含量)，并通过连续配混器进一步处理来干燥弹性体母料至所希望的量(如约 1 %的水含量)并控制其门尼粘度。在一些优选的实施方案中，然后通过开炼机处理母料来进一步控制弹性体母料的门尼粘度。

现结合附图说明前述优选的公开于此制备弹性体组合物的设备和工艺，其中制备弹性体母料的连续流法，是将弹性体胶乳如天然橡胶胶乳(田间胶乳或浓缩物)的连续半承压流，与填料浆料如炭黑的含水浆料在凝聚反应器中混合，该凝聚反应器有一延伸的凝聚区，凝聚区以逐渐增加的截面积，优选地从入口端延伸至出料端。术语“半承压(semi-confined)”流表示一特别有利的特征。这里所用的该术语是指，在凝聚反应器内的混合的胶乳流和填料浆料之后的流路，在混合区的上游是封闭或基本上封闭的，而在其相对的凝聚反应器的下游端，即凝聚反应器的出料端是开放的。在凝聚区的上游部分以正在进行的、至少是准稳定态的形式保持湍流条件，同时在凝聚反应器的开口出料端基本上是柱塞流条件。出料端至少是以可允许凝聚胶乳排出的形式呈开放态，通常是在大气压下或接近大气压下，典型地，凝聚胶乳仅以重力形式滴落(任选地可在有护罩或屏蔽的流路内)至适宜的收集装置中，如脱水挤出机的进料斗中。这样，半承压流导致了在至少凝聚反应器的一部分内轴向或径向上延伸的湍流梯度。不想受理论的限制，现可理解为，在允许高湍流混合和在凝聚反应器的上游部分凝聚，以及固体产物在出料端基本上为柱塞流出料上，凝聚区是很重要的。以连续射流注入到混合区中的炭黑或其它填料浆料的注射，是以正在进行的方式进行的，同时很容易收集在基本上为柱塞流条件下出料的弹性体母料碎粒，通常在凝聚反应器的出料端为大气压力。类似地，浆料通过浆料喷嘴进入混合区的轴向速率，典型地在凝聚区的上游端实质上高于在出料端的速率。当浆料进入混合区时，典型地其轴向速率为几百英尺每秒，优选地，浆料是从一小孔，按照下述优选实施方案的轴向取向的进料管进入的。在一典型的应用中，所得液流在截面积逐渐增加的凝聚反应器的入口端的轴向速率可以为，例如 5~20 英尺每秒，更通常地 7~15 英尺每秒。再次形成对照的是，在一典型的应用中，正在出料的母料碎粒产物在出料端的轴向速率大约为 1~10 英尺每秒，更通常地为 2~5 英

尺每秒。这样，前述的半承压湍流便实现了其非常显著的优势，即即使没有随后的以物料流或罐形式的酸、盐或其它凝聚液的处理，天然橡胶或其它弹性体胶乳也可通过与炭黑或其它填料的混合而凝聚，同时从凝聚反应器中以受控的，优选准模塑产物的形式被输送，而进行随后的加工。

在这一点上还应当意识到的是，该液流的湍流在朝向出料端沿着凝聚反应器是减小的。实质上在出料端之前已成为固体产物的柱塞流，这依赖于生产能力的利用百分率、材料的选择等因素。这里当提及在凝聚反应器的出料端或在其之前该液流实质上为柱塞流时，应当被理解为基于这样的事实，即在出料端的物料流主要或完全由母料碎粒组成，母料碎粒也就是凝聚的弹性体母料的小球或“蠕虫”。典型地，在凝聚区的流动变成基本上为柱塞流的那一点处，碎粒被准模塑至凝聚区的内部形状中。有利地，“蠕虫”和小球的主要部分为柱塞流形式，这样它们通常或主要地沿着轴向移向出料端，并且在任一时刻在靠近出料端的凝聚区的一给定截面上，它们均具有相当均一的速率，这样它们较易于被收集和控制，而进行进一步的加工。因此有利地，这里公开的流体相混合可在稳定态或准稳定态条件下进行，以获得较好的产物均匀性。

在图 1 中示意地说明了这里公开的方法和设备的优选实施方案。本领域技术人员将意识到，体系构造的各个方面和组件选择等，将在某种程度上取决于具体应用的特殊性。因此，例如体系的最大产出能力和材料选择的灵活性等因素，将影响体系各组件的尺寸和设计。通常，在保持本发明有利之处的前体下，这些考虑将在本领域技术人员的能力范围之内。如图 1 所示的体系，包括将天然橡胶胶乳或其它弹性体胶乳流，以低压和低速率连续地加入到凝聚反应器的混合区中的设备。更具体地，所示的胶乳压力罐 10，在一定压力下储有要供应的胶乳。或者，也可以使用配有一个蠕动泵或一系列泵或适宜加料装置的胶乳储存罐，用它储存通过加料管线 12 送至凝聚反应器 14 的混合区的弹性体胶乳流体。在罐 10 中的胶乳流体可储存在空气或氮气等压力下，以使胶乳流被加入到混合区中时，其管线压力优选为小于 10 磅/平方英寸(表压)，更优选为约 2~8 磅/平方英寸，典型地为约 5 磅/平方英寸。胶乳加料装置中的胶乳进料压力、流动管线及连接等，应当被排列为使流动的胶乳流受到的剪切尽可能合理的低。优选地，例如，所有的流动管线均为光滑的，若有的话仅使用大半径的转向装置，并且管线和管线的相互连

接为光滑的或呈流线型的。选择压力以产生流向混合区所希望要的流速，适宜的流速的一个实例为不大于约 12 英尺/每秒。

适宜的弹性体胶乳流体包括天然的和合成的弹性体胶乳和胶乳混合物。当然，胶乳必须要适于由选定的粒状填料而凝聚，并且必须要适合于最终橡胶产物的应用目的。在保持本发明有利之处的前体下，选择适宜的弹性体胶乳或适宜的弹性体胶乳混合物用于这里公开的方法和设备，对于本领域技术人员来说将在其能力范围之内。代表性的弹性体包括但不限于，橡胶，1,3-丁二烯，苯乙烯，异戊二烯，异丁烯，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，丙烯腈，乙烯和丙烯及类似物的聚合物(例如均聚物，共聚物和/或三元共聚物)。由差示扫描量热法(DSC)测定的弹性体的玻璃化转变温度(Tg)为约-120℃至0℃。弹性体的例子包括但不限于，丁苯橡胶(SBR)，天然橡胶及其衍生物如氯化橡胶，聚丁二烯，聚异戊二烯，聚(苯乙烯-共-丁二烯)，及它们中任何一个的油增量的衍生物。也可以使用上述任何的混合物。胶乳可以在含水载体流体中。或者，液体载体可以是烃溶剂。在任何情形下，弹性体胶乳流必须适于以适当的速率、压力和浓度来进行受控的连续加料。特别适宜的合成橡胶包括，约 10~70 重量%的苯乙烯和约 90~30 重量%的丁二烯的共聚物，如 19 份苯乙烯和 81 份丁二烯的共聚物，30 份苯乙烯和 70 份丁二烯的共聚物，43 份苯乙烯和 57 份丁二烯的共聚物，以及 50 份苯乙烯和 50 份丁二烯的共聚物；共轭二烯如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等的聚合物和共聚物，这些共轭二烯与含有乙烯基的可共聚合单体的共聚物，这些含乙烯基的可共聚合单体例如为苯乙烯，甲基苯乙烯，氯代苯乙烯，丙烯腈，2-乙烯基吡啶，5-甲基-2-乙烯基吡啶，5-乙基-2-乙烯基吡啶，2-甲基-5-乙烯基吡啶，烷基取代的丙烯酸酯，乙烯基酮，甲基异丙烯基酮，甲基乙烯基醚， $\alpha$ -亚甲基羧酸及其酯和酰胺，如丙烯酸和二烷基丙烯酰胺。适用于此的还有乙烯和其它 $\alpha$ -烯烃如丙烯、丁烯-1 和戊烯-1 的共聚物。如下面进一步介绍的，本发明的橡胶组合物除了弹性体和填料外，可含有偶联剂、和非必要的各种加工助剂、油增量剂和抗降解剂。

在这方面，应当理解的是这里公开的弹性体组合物还包括硫化的组合物(VR)，热塑性硫化物(TPV)，热塑性弹性体(TPE)和热塑性聚烯烃(TPO)。通过它们能被挤出和模塑成型几次而不丧失性能的特性，可对 TPV、TPE 和 TPO 材料作进一步分类。

当弹性体胶乳含有天然橡胶胶乳时，天然橡胶胶乳可包括田间胶乳或胶乳浓缩物(例如由蒸发、离心过滤或乳液分层法制备)。当然，天然橡胶胶乳必须要适合于用炭黑凝聚。典型地，提供的胶乳在含水载体流体中。或者，液体载体可以是烃溶剂。在任何情形下，弹性体胶乳流必须适于以适当的速率、压力和浓度来进行受控的连续加料而进入混合区。这里天然橡胶胶乳公知的不稳定性被很好地适应了，这是因为它在体系中受到相对低的压力和低剪切作用，直到它在混合区与超高速率和动能的炭黑浆料相遇而形成前述的半承压湍流。例如在某些优选的实施方案中，天然橡胶在约5磅/平方英寸的压力下被送入混合区，其加料速率为约3~12英尺每秒，更优选为约4~6英尺每秒。在保持本发明有利之处的前体下，选择适宜的胶乳或胶乳混合物，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的，并且通常，对于选择标准的认识在本领域也是公知的。

粒状填料流，例如炭黑浆料，通过加料管线16在凝聚反应器的入口端被送入混合区中。浆料可含有在适宜载体流中的任何适宜的填料。载体流的选择将主要取决于粒状填料的选择和体系参数。水性的和非水性的液体均可使用，但考虑到成本、易获得性和制备炭黑和某些其它填料浆料的适用性，在许多实施方案中优选水作载体液体。

当使用炭黑填料时，炭黑的选择将主要取决于弹性体母料产物的特定用途。任选地，炭黑填料还可包括任何可成浆料并且按照这里公开的原则可被送入混合区的材料。适宜的其它粒状填料包括，例如导电填料，增强填料，含有短纤维(典型地，长径比 $L/D$ 小于40)的填料，薄片等。因此，可用于按照这里公开的方法和设备制备弹性体母料的代表性的粒状填料为，炭黑，煅制二氧化硅，沉淀二氧化硅，涂敷炭黑，化学官能化炭黑，如那些附有有机基团的炭黑，和硅处理的炭黑，它们可单独或者相互结合使用。适宜的化学官能化炭黑包括公开于PCT/US95/16194(WO9618688)中的那些，这里将其公开内容引为参考。对于硅处理的炭黑，是将含硅的物质如硅的氧化物或碳化物，分布于炭黑聚集体的至少一部分上，使其成为炭黑内在固有的部分。通常炭黑以聚集体的形式存在，每一聚集体构成一单一的相，即碳相。该相以石墨晶体和/或无定形碳的形式存在，并且通常为这两种形式的混合物。如在本文其它地方所描述的，通过至少在炭黑聚集体的一部分表面沉淀含硅的物种，如二氧化硅，可对炭黑聚集体进行改性。其结果可称为硅涂敷的炭黑。

这里称为硅处理的炭黑材料并不是进行涂敷和其它改性的炭黑聚集体，而实际上是表示不同类型的聚集体。在硅处理的炭黑中，聚集体含有两相。一相是碳，它仍为石墨晶体和/或无定形碳，而第二相为二氧化硅(也可以是其它含硅的物种)。因此，硅处理的炭黑中的含硅物种相为聚集体的内在固有部分；它分布于聚集体的至少一部分中。应当意识到的是，多相聚集体完全不同于上述的二氧化硅涂敷的炭黑，它仅由预先形成的单一相炭黑聚集体构成，聚集体的表面上沉淀有含硅的物种。这种炭黑可以是表面处理的，目的是在炭黑聚集体的表面上安置二氧化硅官能团。在该方法中，对已存在的聚集体进行处理，以使聚集体表面的至少一部分上沉淀或涂敷有二氧化硅(也可以是其它含硅物种)。例如，可在较高 pH 值，如 6 或更高的含水浆料中，用硅酸钠水溶液在炭黑聚集体表面上沉淀无定形二氧化硅，如在未审定的日本专利申请公开 63-63755 中所述的。更具体地，可将炭黑分散在水中，得到由例如约 5 重量%的炭黑和 95 重量%的水组成的含水浆料。将该浆料加热至大于 70℃，例如至 85~95℃，并用碱溶液将 pH 值调节至 6 以上，例如 10~11。分别制备硅酸钠溶液，其中含有沉积在炭黑上的所需量的二氧化硅，以及一种酸溶液，以将硅酸钠溶液的 pH 值调节至中性 pH。将硅酸钠和酸溶液滴加入浆料中，通过适量的酸或碱溶液使浆料维持在其初始 pH 值。溶液的温度也要维持。建议的硅酸钠溶液的加入速率是校准滴加的速率，以使相对于炭黑的总量，每小时加入约 3 重量%的硅酸。在滴加过程中应搅拌浆料，滴加完成后还要再搅拌几分钟(如 30)至几小时(即 2~3)。相反，硅处理的炭黑是通过在挥发性含硅化合物的存在下生产炭黑而得到的。优选地，这种炭黑是在按标准型式设计的或“分段的”带有燃烧区的煅烧炭黑反应器中制备的，燃烧区之后有一直径收敛的区域，一直径有限的原料注射区，和一反应区。淬火区位于反应区的下游。典型地，将淬火液，通常为水，喷洒至从反应区中流出的新形成的炭黑粒子流中。在制备硅处理的炭黑时，在淬火区上游的某一点将前述的挥发性含硅化合物引入到炭黑反应器中。适用的化合物为在炭黑反应器温度下呈挥发性的化合物。其例子包括但不限于，硅酸盐如四乙氧基原硅酸盐(TEDS)和四甲氧基原硅酸盐，硅烷如四氯硅烷和三氯甲基硅烷；以及挥发性硅氧烷聚合物，如八甲基环四硅氧烷(OMTS)。可挥发化合物的流速将决定硅在处理的炭黑中的重量百分比。典型地，硅在处理的炭黑中的重量百分比为约 0.1~25%，优选约 0.5~10%，更优选约 2~6%。可

挥发化合物可预先与形成炭黑的原料相混合，并与原料一起引入至反应区中。或者，在原料注射点的上游或下游，将可挥发化合物单独引入到反应区中。

如上所述，可以使用添加剂，在这一点上对于硅处理的炭黑，适宜使用的应当是适于偶联二氧化硅或炭黑的偶联剂。炭黑和许多其它适宜的粒状填料为商品可得的，并且对于本领域技术人员来说是公知的。

粒状填料或粒状填料化合物的选择将主要取决于弹性体母料产物的具体应用。如这里所使用的，粒状填料可包括任何按照这里所公开的原则能够成浆并且送至混合区的材料。适宜的粒状填料包括，例如导电填料，增强填料，含有短纤维(典型地，长径比  $L/D$  小于 40)的填料，薄片等。除上述的炭黑和二氧化硅型填料外，填料也可由粘土、玻璃、聚合物，如芳族酰胺纤维形成。在保持本发明有利之处的前体下，选择适用于这里公开的方法和设备的粒状填料，对于本领域技术人员来说是在其能力范围之内的，并且预期，任何适用于弹性体组合物的填料均可并用到使用本发明公开内容的弹性体组合物中。当然，也可以使用这里公开的各种粒状填料的混合物。

本发明的与图 1 相一致的优选实施方案特别适合于制备含有炭黑含水浆料的粒状填料流。按照公知的原则，每单位重量具有较低表面积 of 炭黑必须要在粒状浆料中以较高的浓度使用，才能达到与每单位重量具有较大表面积 of 炭黑在较低浓度时相同的凝聚效率。搅拌混合罐 18 接收水和炭黑，例如任选地已造粒的炭黑，以制备初始混合物流体。该混合物流通过出料口 20 进入配有泵送设备 24，如隔膜泵等的流体管线 22。管线 28 通过入口 30 将混合物流送入胶体磨 32 或者管线研磨机中。炭黑分散于含水载体液体中形成分散体流，该分散体流经过出口 31 和流体管线 33 被送至均化器 34 中。在管线 33 上设有泵送设备 36，优选地包括渐进腔泵等。均化器 34 使炭黑在载体液体中的分散进一步细化，形成送至凝聚反应器 14 的混合区中的炭黑浆料。在流体输送中有一入口 37 连接从胶体磨 32 中出来的管线 33。优选地，均化器 34 可包括例如，由 Microfluidics International Corporation(Newton, Massachusetts, USA)商品可得的 Microfluidizer<sup>®</sup>体系。同样适用的均化器例如为由 APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc.(Wilmington, Massachusetts, USA)商品可得的 MS18、MS45 和 MC120 型系列均化器。其它适宜的均化器也是商品可得的，并且在保持本发明有利之处的前体下，对

于本领域技术人员来说是显而易见的。典型地，按照上述体系制备的在水中的炭黑，至少约 90% 的聚集体小于约 30 微米，更优选地，至少约 90% 的聚集体小于约 20 微米。优选地，炭黑被破碎至平均尺寸为 5~15 微米，例如约 9 微米。出口 38 将炭黑从均化器中经物料管线 16 送至混合区。在均化器这一步浆料压力可达到 10000~15000 磅/平方英寸，离开均化器时压力为约 600 磅/平方英寸或更高。优选地，使用的炭黑含量较高，以减小除去过量水或其它载体的负荷。典型地，10~30 重量% 的炭黑为优选的。在保持本发明有利之处的前体下，本领域技术人员将会意识到，浆料中的炭黑含量(重量百分比)和浆料流入混合区的速率应当与天然橡胶胶乳流入混合区中的速率相协调，以达到所需的炭黑在母料中的含量(以 phr 计)。按照公知的原则选择炭黑的含量，以使材料特性和性能适合于产物的具体应用。典型地例如，使用足量的 CTAB 值为 10 或更大的炭黑，以使炭黑在母料中的含量至少为约 30phr。

优选地，浆料一制备就立即用于母料生产。传送浆料的流体导管和任何可任选的储罐等，应建立和维持基本上保持炭黑在浆料中分散的条件状态。也就是，粒状填料在浆料中的再凝结或沉出应当被避免或降低至实际中合理的程度。优选地例如，所有的流体管线均为光滑的，并且管线与管线间的连接部分也是光滑的。任选地，在均化器和混合区之间使用一蓄压池，以减小浆料在混合区的浆料喷嘴管尖处的压力或速率波动。

在如上所述的适当的过程参数下，通过管线 12 送至混合区的天然橡胶胶乳或其它弹性体胶乳流，以及通过管线 16 送至混合区的炭黑浆料，可制备出一种新的弹性体组合物，特别是弹性体母料碎粒。也可以使用将各种添加剂并用入弹性体母料的设备。含有一种或多种添加剂的添加剂流可以一种单独的物料流的形式被送至混合区。若适宜的话，可以将一种或多种添加剂与炭黑浆料进行预混合，更典型地，与弹性体胶乳流进行预混合。也可以之后将添加剂混合入母料中，例如通过干混工艺。对本领域技术人员来说公知的有许多添加剂，它们包括例如，抗氧剂，抗臭氧剂，增塑剂，加工助剂(例如液体聚合物、油等)，树脂，阻燃剂，增量油，润滑油，或者任何它们的混合物。这些添加剂的一般用途及选择对本领域技术人员来说是非常熟知的。在保持本发明有利之处的前体下，它们在这里公开的体系中的使用是很容易被理解的。

下面更详细介绍混合区/凝聚区的组合件。弹性体母料碎粒从凝聚反应器 14 的出料端送至适宜的干燥和配混装置中。在图 1 的优选实施方案中，母料碎粒首先由传输设备 41 送至一脱水挤出机 40。在与图 1 所述相一致的通常优选的用炭黑填料制备天然橡胶母料的实施方案中，典型地，脱水操作使含水量减小约 70-80%，至约 15~25 重量%。水从脱水挤出机 40 通过排水流 43 排出。适宜的干燥器为公知并商品可得的，如由 French Oil Machinery Co.,(Piqua, Ohio, USA)获得的 French Mills。

出自脱水挤出机 40 的母料通过传送机或简单的自身重力滴落或其它适宜的设备 101 送至一连续配混器 100、然后至一个开炼机 120。在与图 1 所述相一致的通常优选的用炭黑填料制备天然橡胶母料的实施方案中，典型地，配混和开炼操作使含水量减小约 15-25%，至小于 1 重量%。在一些优选的实施方案中，在连续配混器 100 中添加剂可与母料配混。具体地，添加剂如抗氧化剂、抗臭氧剂、增塑剂、加工助剂(如液体聚合物、油等)、树脂、阻燃剂、增量油、润滑剂、和它们的任一混合物，可加入到连续配混器 100 中。在一些优选的实施方案中，另外的弹性体也可与母料在连续配混器中配混以制备弹性体共混物。示例性弹性体的例子包括、但不局限于：橡胶、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯、和丙烯等的聚合物(如均聚物、共聚物和/或三聚物)。连续配混器 100 干燥母料，素炼母料、控制门尼粘度和分子量，并使橡胶的结合最小。适宜的连续配混器是公知并可商购的，包括如 Unimix 连续配混器，购自 Farrel Corporation of Ansonia,CT。

如图 1 和 8 所示，弹性体母料从凝聚反应器 14 加入至脱水挤出机 40、然后至连续配混器 100 的延长加工室 104 中形成的加料口 102 中。在一些优选的实施方案中，加料口 102 是有助于弹性体母料从脱水挤出机 40 重力落下的漏斗。加料口 102 也可通过传输设备如传送带、导管、管线、或其它适宜传送弹性体母料的设备。加工室 104 含在连续配混器 100 的外壳 105 内。可发现延长转子彼此平行且与加工室 104 轴向排列。转子 106 通过马达 108 由齿轮减速器 110 和轴承 112 驱动。按照加工材料的已知设计通过延长加工室 104 轴向配制转子 106。如图 8 所示，在加工室 104 中轴向排列多个转子 106。转子 106 优选为分节的，不同的节任选具有不同的螺纹或螺旋构型。在一个优选的实施方案中，加工室 104 装有两个具有不同构型的转子 106。

具有不同构型的适宜转子 106 包括：例如，购自，购自 Farrel Corporation of Ansonia,CT 的转子型号 7 和 15。在一个优选的实施方案中，转子 106 含有一种液体，该液体可控温来加热和/或冷却弹性体母料。

如图 8 中所示的实施方案，每个转子 106 具有第一节 116 和第二节 118。当弹性体母料通过加工室 104 时，转子素炼母料，从而混合并干燥弹性体母料。口 109 设置在加工室 104 中用于加入液体添加剂。通过加料口 102 可把干燥的材料加入到弹性体母料中。在加工室 104 中设置排气口 111，使得当干燥弹性体母料时湿气排出。弹性体母料通过排料孔 114 排出加工室 104。第一温度控制设备 115，典型地用热水，来对连续配混器 100 提供加热和/或冷却。第二温度控制设备 117，典型地用冷水，来对排料孔 114 提供加热和/或冷却。在一个典型的方法中，在启动时加热，然后，一旦完全进行加工，加热中断，并进行冷却。在开始时，特别加热加工室 104 和排料孔 114，在操作时，特别冷却加料口 102、加工室 114 和转子 106。在一个典型的应用中，通过冷却可除去额定输出为 1000 磅/小时的弹性体母料，约 250,000-500,000BTU/小时。如上所述，配混器 100 的优选实施方案干燥母料并控制门尼粘度和分子量，但不过度减少结合的橡胶。连续配混器 100 的一些优选实施方案可减少弹性体母料的水份最高约 25% 重量，至低于约 1% 重量。

控制连续配混器 100 的操作参数使得可控制弹性体母料的门尼粘度、水份、分子量和结合橡胶。这些操作参数包括连续配混器的输出速率、转子速率、排料孔的尺寸和温度、和加工室温度。

在一些优选的实施方案中，从连续配混器 100 中排出的弹性体母料被加入到开炼机 120 中。弹性体母料作为一个长度的挤出物排出，并在进入开炼机 120 之前可切成较小的长度。弹性体母料可任选地通过输送机 119 加入到开炼机 120 中。输送机 119 可以是传送带、导管、管线、或其它适宜于传送弹性体母料从连续配混器 100 至开炼机 120 的设备。开炼机 120 包括一对进一步控制弹性体母料门尼粘度的转子 122。转子 122 可任选地被加热或冷却以改善开炼机的操作。在一些实施方案中，开炼机 120 可降低弹性体母料的温度约 100℃。

从开炼机 120 出来后，弹性体母料可任选地通过输送机 200 加入到冷却系统 202 中，如图 9 所示。冷却系统 202 可包括冷却水喷雾器 204，其加入的水来自冷却水池 206 或其它水源。来自冷却水喷雾器 204 的水可直接喷入弹

性体母料中。在一些实施方案中，抗静电剂如 Promol(由 Hans W. barbe, of Germany)，并含硅酸盐和硬脂酸钙，可加入到水喷雾器中或代替水喷雾器使用。任选地，弹性体母料可通过输送机 208 加入到造粒机 210 中。若使用冷却水喷雾器 204，任选地可使用气刀 212 或其它高压鼓风机或其它适宜的设备，来除去没有从弹性体母料中蒸发的任何冷却水。弹性体母料然后可由输送机 214 加入到打包机 216，在这里弹性体母料可通过改变停延时间，即打包机 216 中的压力和时间，打包得或多或少有点紧或致密，这取决于其所要用途。例如，对用于班伯里混炼机等优选较松的包。

如上所示，用本发明方法和设备的连续配混器是可控的，从而控制在连续配混器中加工的母料的门尼粘度、分子量和结合橡胶、和干燥。可根据生成母料所要的使用领域来选择这些参数的变化度和最终值。本领域普通技术人员能根据本发明的公开内容来选择适宜的转子设计、和转子操作条件和参数，以控制在连续配混器中加工的母料的门尼粘度、分子量和结合橡胶、和干燥。典型地，在凝聚反应器中制备的母料的门尼粘度高于一些最终用途领域中所希望的粘度。连续配混器把门尼粘度降低至所选择的较低值，这是有利的。

图 8 示意性介绍通过导管 171 加入干燥的添加剂的次系统 58 和加入到连续配混器 100 的加料口 102。图 8 还示意性介绍通过导管 172 加入液体添加剂的次系统 59 和加入到连续配混器 100 的加料口 102。导管 171、172、173 可以是，例如，管线、传送带、或其它适宜于传送材料从各个次系统至连续配混器 100 的设备。示例性添加剂包括：例如，填料(可同于、或不同于凝聚反应器中所用的填料；示例性填料包括氧化硅和氧化锌，氧化锌也作为固化剂)、另外的弹性体；另外或其它的母料；抗氧剂、抗臭氧剂、增塑剂、加工助剂(如硬脂酸，其也可用作固化剂，液体聚合物、油、蜡、等)、树脂、阻燃剂、增量油、润滑剂、和任何它们的混合物。加入弹性体母料可通过连续配混器 100 制备弹性体共混物。示例性弹性体包括但不限于：橡胶、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、丙烯腈、乙烯、和丙烯等的聚合物(均聚物、共聚物和三聚物)。可以理解：弹性体、添加剂和第二母料的任何组合可加入到连续配混器 100 中的在凝聚反应器 14 中制备的弹性体母料中。

包括混合区/凝聚区组合装配的、适合于按照图 1 的实施方案的凝聚反应

器 14 的尺寸和特殊的设计特征，将部分地取决于这些设计因素，如所需的生产能力、要加工的材料的选择等。一优选的实施方案说明于图 2 中，其中凝聚反应器 48 有一在接头 54 处用紧密液密封连接到凝聚区 52 的混合头 50。图 2 示意地说明了将弹性体胶乳送至混合区的第一子系统 56，将炭黑填料或其它粒状填料流送至混合区的子系统 57，以及将任选的添加剂流、压缩空气等送至混合区的子系统 58。图中说明混合头 50 有三个进料通道 60、61 和 62。进料通道 60 输送的是天然橡胶胶乳流，进料通道 62 直接输送气体和/或添加剂流。与使用直接注射添加剂的优选实施方案相关的，当使用烃添加剂，或更通常地与水不混溶的添加剂时，获得了显著的有利之处。尽管使用可以制得适于与弹性体胶乳进行预混合的添加剂乳液的乳液介质是公知的，但按照本发明的优选实施方案却使用了添加剂的直接注射，这种实施方案既省去了使用乳液介质，又省去了以前用于形成乳液的诸如罐、分散装置等设备。由此可降低生产成本和生产的复杂性。如下面进一步详述的，优选地，浆料送入混合区所经过的进料通道 61，与凝聚反应器的混合区和凝聚区是同轴的。尽管图中仅显示了一个接收弹性体胶乳流的进料通道，但在浆料被送至所经过的中央进料通道的周围，可安排任何适宜数目的进料通道。因此，例如在图 2 的实施方案中，使用了将环境空气或高压空气或其它气体送至混合区所要经过的第四进料通道。压缩空气可同样与浆料经中央同轴进料通道 61 被注射。当不使用时可暂时或永久地封住辅助进料通道。

图中显示，凝聚反应器 48 的凝聚区 52 具有一轴向长度可依据具体应用的设计要求而选择的第一部分 64。任选地，凝聚区在其全部或基本上全部轴向长度上可具有恒定的截面积。这样，例如从混合区至出料端，凝聚反应器可提供一简单的径直湍流通道。然而优选地，由于上述的原因，并如附图中所述的优选实施方案所示，从入口端 66 至出料端 68，凝聚区 52 的截面积逐渐增加。更具体地，从入口端至出料端，其截面积在轴向方向上逐渐增加。在图 2 的实施方案中，凝聚区截面积逐渐增加的方式是这样的，即在恒定截面积部分 64 之后，其截面积持续不断地增加。除非另加说明，当提及凝聚反应器(或者更确切地，凝聚反应器内的凝聚区)和其它组件的直径和截面积时，均是指开放流动通道的截面积和这些流动通道的内径。

弹性体组合物，特别是以母料碎粒 72 形式的凝聚的弹性体胶乳，从凝聚反应器 48 经分流器 70 出料。分流器 70 为一在出料端 68 连接在凝聚反应

器上的、可调节的管道。其可调节的目的是将弹性体母料碎粒有选择地送至任何各种不同的接收场所。有利地，这一特征可使从产物物料流中移走母料碎粒更方便，例如为测试用，或者是在生产的开始，起始过程不稳定导致的产物性能不佳。此外，分流器在将产物从凝聚反应器中引导至不同的后加工途径上，提供了设计上的灵活性。按照图 1 的优选实施方案所示，从凝聚反应器 48 出料的母料碎粒 72 经分流器 70 接收在脱水挤出机 40 中，然后从这通过加料口 102 加入到连续配混器 100 中。

如图所示，在入口端 66 和出料端 68 之间，凝聚反应器 48 的截面尺寸以一个总的角度  $\alpha$  增加。角  $\alpha$  大于  $0^\circ$  并且在优选的实施方案中小于  $45^\circ$ ，更优选小于  $15^\circ$ ，最优选为  $0.5^\circ \sim 5^\circ$ 。如图所示角  $\alpha$  为一半角，因为它从凝聚区的中央轴至凝聚反应器端点处的凝聚区外圆周处的点 A 测定的。关于这一点应当理解的是，凝聚反应器上游部分即靠近入口端 66 部分的截面积，优选地增加得足够缓慢，以按照上述的原则实现凝聚物的准模塑。凝聚区扩大的角度太大将导致弹性体母料不是以所需的小球或蠕虫形式的碎粒而制备，并简单地通过凝聚反应器而喷洒出。在某些实施方案中，凝聚反应器的内径增加得太慢，将导致物料和反应产物阻塞在混合头内。在其中胶乳已基本上凝聚并且流动实质上已成为柱塞流的凝聚区的下游部分，凝聚区的截面积可以或者增加或者不增加。因此，在截面积逐渐增加的优选实施方案中，当提及凝聚区时，应当理解为主要是指其中流动基本上还不是柱塞流的凝聚区部分。

凝聚区的截面积(即至少凝聚区的上游部分，如刚刚在上面所述的)可以分段式的方式增加，而不是以如图 2 的实施方案中所述的持续不断的方式增加。在图 3 所述的实施方案中，按照公开于此的方法和设备制备弹性体母料的连续流动体系，如图所示包括混合头/凝聚区组件，其中凝聚区的截面积以分段式的方式增加。优选地，在这种分段式的实施方案中，凝聚区的各个单独组成部分与其相邻的部分具有呈流线型的连接。也就是说，它们结合在一起形成光滑的并通常为连续的凝聚区表面，其相反的情况是，例如从一部分至下一部分直径急剧地或瞬时地增加。图 3 的凝聚区以三步的形式增加，也就是说有四个不同的部分或子区 74~77。与刚刚在上面所述的设计原则相一致，从入口端 66 至出料端 68 处的点 A，凝聚区 53 的截面积以一个总的角度增加，以在凝聚反应器的上游部分实现必要的流动控制。第一部分 74 可

被认为包括(a)紧接在混合区下游的混合头 50 的恒定直径部分, 和(b)在入口端 66 的接头 54 处与(a)相连的相同或相近直径部分。这一第一部分具有恒定的截面直径  $D_1$  和轴向尺寸或长度  $L_1$ 。在该第一部分 74 中, 长度  $L_1$  应大于直径  $D_1$  的 3 倍, 更优选大于 5 倍直径  $D_1$ , 最优选约直径  $D_1$  的 12~18 倍。典型地, 该部分的长度为约 15 倍  $D_1$ 。优选地, 随后的每一部分具有恒定的截面尺寸, 并且截面积大约为前一部分(即上游)的两倍。因此例如, 部分 75 具有恒定的截面尺寸, 并且其截面积为部分 74 的两倍。类似地, 部分 76 的截面积为部分 75 的两倍, 部分 77 的截面积为部分 76 的两倍。在部分 75~77 的每一个中, 优选地其长度大于其直径的 3 倍, 更优选为其直径的 3~7 倍, 通常为其直径的 5 倍。因此例如, 部分 76 的轴向尺寸  $L_3$ , 优选地为其直径  $D_3$  的 5 倍。

对应于图 3 实施方案的混合头和凝聚区组件连接, 部分以剖视图地表示在图 4 中。混合头 50 通过接头 54 与凝聚区扩展部分 53 成为一体。它提供了这样一种混合区, 其中多个物料通道 60、61 和 62 形成一个会合点, 并具有一基本上与扩展部分 53 内的凝聚区部分同轴的、延伸的并基本上为圆柱型的通道 80。应当意识到, 对于公开于此的方法和设备的可操作性来说, 没有必要精确地区分混合区和/或凝聚区的界限。在保持本发明有利之处的前体下, 在流动通道会合区域的设计上可给出多种变体, 这对于本领域技术人员来说是显而易见的。在这一点上作为通常的指导原则, 例如在图 4 所述类型的实施方案中, 浆料管尖 67 通常位于圆柱体部分 80 的起点位置的上游, 并近似地位于物料通道会合区域的轴向的中央。优选地, 在这些实施方案中, 由浆料管尖 67 至圆柱体部分 80 的起始位置的圆周周边可想象为一圆锥, 有利地, 由这一圆锥确定的最小截面积应大于, 或至少是等于胶乳物料通道 60 的截面积。优选地, 通道 80 和, 其中弹性体胶乳基本上完全凝聚之前有湍流存在的凝聚区的至少上游部分, 均为圆形截面。

炭黑浆料或其它粒状填料流的进料装置, 如图所示, 包括一基本上与混合室同轴地延伸至向混合区开放的开口或浆料喷嘴管尖 67 的进料管 82。这是这里所述的优选实施方案的非常有利的特征。如上所述, 炭黑浆料以相对于胶乳进料速率为非常高的速率被送至混合区中, 狭窄内径进料管 82 的同轴排列, 将导致湍流流动状态的良好发展。优选地, 通道 80 的直径  $D_m$ (如上所述, 优选地, 该直径基本上等同于紧接下来的凝聚区部分 74 的直径  $D_1$ ) 至

少为浆料进料管 82 内径的两倍，更优选为约进料管 82 直径的 4~8 倍，典型地为其直径的 7~8 倍。如图所示，在混合头 50 的进料通道 61 的上游端，进料管 82 与入口 83 形成紧液密封。轴向进料管 82 的直径主要取决于所需的浆料的体积流速，以及在其经过浆料喷嘴管尖 67 进入混合室时的轴向速率。在保持本发明有利之处的前体下，本领域技术人员将很容易地确定正确的或所需的体积和速率，并且部分地，体积和速率将是材料选择和浓度的函数。如在这里说明和公开的实施方案，其中炭黑浆料的进料管是可移动的，这些实施方案提供了在不同时间生产不同母料组合物的所需的灵活性。在一个生产运转中使用的进料管，可以被移走并换成适合于下一生产运转的、更大或更小内径的进料管。对于浆料在出进料管中的压力和速率，可以称为喷洒或喷射入混合区。在至少某些实施方案中这应当理解为是指，浆料高速喷射进入基本上已经充满流体的区域。因此，对于浆料刚一经过浆料喷嘴管尖时的分布，它是一种喷射状态，而不一定是自由飞行材料液滴简单扩展轨道中的状态。

另外的进料通道 60 和 62 分别与进料通道 60 和下游通道 80 以角度  $\beta$  形成会合点 84 和 85。在多数实施方案中，角  $\beta$  的值可以从大于  $0^\circ$  至小于  $180^\circ$ 。典型地，例如  $\beta$  为  $30^\circ\sim 90^\circ$ 。希望能够防止负压，即当胶乳流从浆料喷嘴管尖 67 处的高速浆料排出时，形成的胶乳流的气穴，因为这将导致不连贯的混合，并由此导致母料产物的一致性。空气或其它气体可以被注射或以其它方式加入到混合区中，以帮助破坏任何这种真空。此外，还希望有一将天然橡胶胶乳引至进料通道 60 的入口端 86 的、展宽的进料管线，用作胶乳流储存器。在图 4 的优选实施方案中，胶乳进料通道 60 与相邻于浆料喷嘴管尖 67 的混合区交叉。然而，或者也可以是，胶乳进料通道与浆料喷嘴管尖 67 上游或下游的混合通道交叉。

典型地，将炭黑浆料或其它粒状填料流输送至进料管 82 的压力为大于约 300 磅/平方英寸(表压)，如约 500~5000 磅/平方英寸，例如为约 1000 磅/平方英寸。优选地，液体浆料通过浆料喷嘴管尖 67 送至混合区的速率为大于 100 英尺/秒，优选约 100~800 英尺/秒，更优选约 200~500 英尺/秒，例如约 350 英尺/秒。图 4 中的箭头 51 表示经进料通道 60 和 62 进入浆料喷嘴管尖 67 下面的通道 80 的弹性体胶乳和辅助物料的总流动方向。因此，浆料和胶乳流按照上面所给的数值，以大不相同的进料流速率被送入混合区中。

然而不想受任何理论的限制，现可理解为不同的进料速率实现了胶乳在混合区中的剪切条件，这将导致良好的粗粒分散和凝聚。

图 5 和图 6 说明了可选择的优选实施方案，其中在图 4 实施方案中的单一轴向进料管 82，被多个轴向伸展的进料管 90~92 取代。还可以使用甚至更多数目的进料管，例如轴向伸展的进料管可至多约 6 或 8 个。有利地，对于不同配料的生产，通过使用不同直径的不同进料管，可以实现生产的灵活性。同样，多个进料管可同时使用，以实现在凝聚反应器的混合区和凝聚区内的良好的湍流状态。

混合头的另一种可选择的实施方案说明于图 7 中。如图所示，混合头限定了混合区 179。轴向进料通道 161 安放了适合于将炭黑浆料或其它粒状填料流以高速加入到混合室 179 的进料管 182。可以看出进料管 182 的内径终止于浆料喷嘴管尖 167。恒定直径喷嘴段 168 紧接在浆料喷嘴管 167 的上游，该段直通于较大内径区域 169。优选地，段 168 的轴向尺寸为其直径的约 2~6 倍，例如约 5 倍。将弹性体胶乳流输送至混合区的第二进料通道 160，以 90°角与混合区 179 形成会合点 184。胶乳流进料通道 160 的截面直径实质上大于浆料喷嘴管尖 167 和段 168 的截面直径。不想受任何理论的限制，连接有位于喷嘴段上游的较大直径部分的喷嘴段 168，其轴向的延伸据信对经进料管 182 进入混合区 179 的浆料的流动，提供了有利的稳定性。发现进料管 182 的内腔具有 20°的倒角时其运作功效良好，也就是说，锥形区域 169 以大约 20°角向上游方向扩展。混合区 179 的下游为延伸的凝聚区。与上述的原则相一致，这种凝聚区仅是在一定程度上延伸的。也就是说，其轴向尺寸仅在一定程度上大于其直径。然而优选地，还是使用逐渐扩大的凝聚区。

如上所述，弹性体母料的凝聚基本上是在凝聚反应器的终点或其之前完成。也就是说，凝聚发生在凝聚反应器的凝聚区内，而不需要加入凝聚剂溶液或类似物的物料流。这并不排除某些起始发生在混合区的凝聚的可能性。在这一点上混合区可以认为是凝聚区的延伸部分。同样，当提及弹性体母料在离开凝聚反应器之前基本上完全凝聚时，也并不是指排除这种可能性，即适应于最终产物的具体用途而进行任何不同目的的后加工和后处理步骤。在这一点上，在这里公开的使用天然橡胶湿胶乳的新方法的优选实施方案中，基本上完全凝聚是指至少约 95 重量%的胶乳的橡胶烃凝聚，更优选至少约 97 重量%，最优选至少约 99 重量%的实现了凝聚。

公开并描述于此的方法和设备可制备具有良好物理性能和特性的弹性体组合物。本发明的新型弹性体组合物包括由上述方法和设备制得的母料组合物，以及由这些母料组合物制得的中间配料和最终产物。特别地，可使用天然橡胶胶乳(胶乳浓缩物或田间胶乳)和不同等级的炭黑填料，制得具有良好物理性能和特性的弹性体母料。已成功使用的有现在商业上广泛用于如轮胎胎面胶应用上的炭黑，以及以前认为商业上不适合用于公知的生产设备和方法中的炭黑。那些由于其高表面积和低结构使得它们不能在实际中以通常商业上的炭黑加入量达到可接受的粗粒分散水平和/或不能保持弹性体分子量的不适宜的炭黑，对于公开于此的新型弹性体母料组合物来说，是非常优选的。现发现这些弹性体组合物具有良好的炭黑在天然橡胶中的分散性，控制的门尼粘度和水分含量、并且能够很好地保持天然橡胶的分子量。而且，这些有利结果的取得不需要包括酸性溶液或其它凝聚剂的处理罐和物料流的凝聚步骤。因此，这不但可以带来成本和这类凝聚剂处理的复杂性的降低，而且不需要处理由这些操作带来的废物。

在不明显降低分子量的条件下，现有公知的干素炼工艺不能达到与本发明相同的这类填料的分散水平，因此，不能制得按照本发明某些优选实施方案得到的新型天然橡胶母料组合物。在这一点上，本发明公开了炭黑在天然橡胶中具有良好粗粒分散的新型弹性体组合物，甚至使用结构与表面积比 DBPA: CTAB 小于 1.2，甚至小于 1.0 的炭黑，同时天然橡胶保持了高分子量。在不明显降低分子量的条件下，以前公知的混合工艺不能实现如此良好的炭黑的粗粒分散，因此，不能制得本发明的新型母料组合物和其它弹性体组合物。优选的按照本发明的、具有以前未曾达到的炭黑粗粒分布水平的新型弹性体母料，可以代替现有公知的粗粒分散水平较差的母料使用。因此，可按照公知的技术将公开于此的母料并用入固化配料中。与那些其它的可比的、含有较差粗粒分散母料的固化配料相比，现发现在优选实施方案中，这些新的固化配料的物理性能和特性通常与它们是可比的，并且在某些情况下明显地优于它们。然而按照本发明制备的母料，却可以降低混合时间，减少能量输入，和/或其它成本开支。

特别根据一些优选的实施方案，可制备具有优选物理性能和性能参数的天然橡胶胶乳和炭黑填料母料。甚至用例外的高表面积低结构的炭黑达到优良的炭黑的粗粒分散，而不降解天然橡胶，而通过素炼足够长时间和足够强

度来达到相同的炭黑分散度可引起天然橡胶的降解。在这方面，特别有利的是一种新型弹性体母料组合物，其中炭黑在天然橡胶中具有高分散性，甚至使用结构与表面积比 DBPA: CTAB 小于 1.2，甚至小于 1.0 的炭黑。这里所用的炭黑结构可以用邻苯二甲酸二丁酯吸收(DBPA)值来量度，按照 ASTM D2414 所述的方法，表示为 DBPA 厘米<sup>3</sup>/100g 炭黑。按照 ASTM D3765-85 所述的方法，炭黑表面积可用 CTAB 来量度，表示为米<sup>2</sup>/g 炭黑。因此，得到一种新型弹性体母料组合物，其获得了以前未曾达到的各种物理性能的组合，如分子量分布和填料分散度，和/或加入以前不适宜的填料如特别高的表面积低结构的炭黑。由本文公开的方法和设备制备的天然橡胶母料的分散性可用公知的  $MW_{sol}$ (重量平均)和粗分散性证明。特别地，由优选实施方案制备的母料的粗分散质量，明显优于以前公知的、用于素炼制备的  $MW_{sol}$ (重量平均)近似相等的母料的粗粒分散质量。最显著的，这些优选实施方案的分散质量不显著地依赖于炭黑填料的形态学。应该理解：其它影响用本发明公开的方法和设备可得的分散质量的因素包括：浆料中炭黑的浓度、进入浆料的总能量输入和在液流混合期间的能量输入等。

公开于此的炭黑在天然橡胶中的母料的粗粒分散质量，明显优于以前公知的、 $MW_{sol}$ (重量平均)近似相等的母料的粗粒分散质量。在新型弹性体组合物的某些优选实施方案中，获得了良好的炭黑分布，同时获得了以前未曾达到的状态，即  $MW_{sol}$  近似为田间胶乳态的天然橡胶的分子量(例如约 1000000)。特别地，在上述优选的使用低结构和高表面积炭黑，如 DBPA 小于 110cm<sup>3</sup>/100g，CTAB 大于 45~65m<sup>2</sup>/g，并且 DBPA: CTAB 小于 1.2，优选小于 1.0 的炭黑的实施方案中，这种分散质量的优势是明显的。

本发明的方法和设备提供了改善了母料的商业价值的弹性体母料。控制弹性体母料的门尼粘度和水分含量提供了更适宜于一些优选最终用途领域的产品。用连续配混器减少或甚至取消了需要在最终用户装置处在下流工艺中进一步素炼。在连续配混器中提供另外的弹性体、添加剂和母料取消了在用母料制备最终产品的最终用户装置处的另外加工步骤。

本发明的方法和设备可用来制备的产品包括、但不限于：轮胎、轮胎胎面，胎侧、轮胎的线皮(wire skim)、翻新轮胎的缓冲胶、发动机封固件的橡胶组分、储罐通道、采矿带、水封固件的橡胶组分、桥梁轴承和地震的隔离器。

下面是用本发明方法进行实验的结果，其中“FCM”表示连续配混器、

或 Farrel Unimic 连续混合器，“OM”表示开炼机。

### 试验 1# 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。该试验也用来测试加入油液流的能力。湿样品是由天然橡胶胶乳浓缩物和 N351 型炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 20% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	油加入量 (phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	产品温度 (F)	水分 (%)	MV	MW	结合橡胶
Bin # 1 初始产品	35	-	-	-	-	-	~20	112.5	762K	49.77
Bin # 2 初始产品	35	-	-	-	-	-	~20	110.1	740K	44.94
# 1	34	17	465	500	33	275	1.32	68.7	681K	31.55
# 2	35	18	372	500	23	300	0.70	68.6	692K	33.64
# 3	34	18	372	510	17	315	0.14	68.2	687K	37.28
# 4	-	17	372	510	17	330	0.40	66.2	672K	32.63
# 5	34	20	419	450	32	306	0.39	65.6	702K	34.68

### 试验 2# 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。该试验也用来测试加入油液流的能力。湿样品是由天然橡胶胶乳浓缩物和 N220 型炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 25% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	油加入量 (phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	产品温度 (F)	水分 (%)	MV	MW	结合橡胶
Bin # 1 初始产品	54	-	-	-	-	-	~25	196.0	707K	76.63
Bin # 2 初始产品	-	-	-	-	-	-	~25	160.9	723K	75.84
# 1	54	4	400	425	35	325	0.25	135.4	537K	72.79
# 2	54	3	336	375	38	3340	0.08	135.9	510K	70.11

### 试验 3 # 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。把开炼机(OM)也加入到这个试验中。该试验也用来测试加入油液流、硬脂酸(SA)和抗氧化剂(Santoflex 6PPD)的能力。湿样品是由天然田间胶乳和 Cabot 实验炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 22% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	油加入量 (phr)	SA/6PPD 加入量(phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	最大产品温度 (F)	水分 (%)
初始产品	50	-	-	-	-	-	-	22
6A OM	49	-	-	-	-	-	-	-
7A FCM	49	-	2/1	302	260	42	350	0.25
7A OM	-	-	7	217	-	-	190	0.35
8A FCM	46	5	2/1	312	265	41	320	0.58
8A OM	-	5	2/1	200	-	-	-	0.61

样品	MV	MW	结合橡胶	粗分散性
初始产品	194	609K	77.81	A-4/0.30
6A OM	171	332K	69.30	A-4/0.06
7A FCM	157	517K	74.66	A-4/0.13
7A OM	135	386K	66.84	-
8A FCM	138	496K	70.83	A-4/0.10
8A OM	118	440K	56.82	-

### 试验 4 # 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。把开炼机(OM)也加入到这个试验中。该试验也用来测试加入油液流、硬脂酸(SA)和抗氧化剂(Santoflex 6PPD)的能力。湿样品是由天然田间胶乳和 N220 型炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 25% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	油加入量 (phr)	SA/6PPD 加入量(phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	最大产品温度 (F)	水分 (%)
初始产品	53	-	-	-	-	-	-	-25
1A FCM	53	-	-	-	500	450	-	1.27
1A OM	-	-	-	-	240	-	200	0.23
2C FCM	53	8.5	-	-	453	485	320	0.39
2C OM	55	8.5	-	-	380	-	240	0.22
3A FCM	52	8.5	-	3.1/3.1	487	500	340	0.06
3A OM	51	8.5	-	3.1/3.1	540	-	210	0.25
5A FCM	52	8.5	8	3.1/3.1	470	490	330	0.24
5A OM	51	8.5	8	3.1/3.1	540	-	210	0.34

样品	MV	MW	结合橡胶%	粗分散性
初始产品	154	688K	55.79	B-5/0.40
1A FCM	148	536K	69.33	A-4/0.07
1A OM	134	493K	69.44	-
2C FCM	98	557K	60.62	A-3/0.03
2C OM	108	494K	66.91	A-3/0.09
3A FCM	90	610K	36.31	A-3/0.02
3A OM	90	636K	42.61	A-4/0.11
5A FCM	103	573K	51.70	B-4/0.33
5A OM	90	552K	48.67	A-4/0.20

### 试验 5# 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。把开炼机(OM)也加入到这个试验中。湿样品是由天然田间胶乳和 N234 型炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 24% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	最大产品温度 (F)	水分 (%)
初始产品	51	-	-	-	-	-24
FC1 FCM	52	300	250	44	340	0.50
FC1 OM	52	-	-	-	-	0.15

样品	MV	MW	结合橡胶 (%)	粗分散性
初始产品	218	645K	72.21	A-4/0.18
FC1 FCM	160	467K	69.36	A-3/0.03
FC1 OM	141	335K	63.55	A-4/0.12

#### 试验 6# 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。把开炼机(OM)也加入到这个试验中。该试验也用来测试加入油液流、硬脂酸(SA)、氧化锌(ZnO)、氧化硅、和抗氧化剂(Santoflex 6PPD)的能力。湿样品是由天然田间胶乳和 N220 型炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 20% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	油加入 量(phr)	氧化硅加 入量(phr)	SA/6PPD/ZnO 加入量(phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	最大产品 温度(F)	水分 (%)
初始产品	74	-	-	-	-	-	-	-	-20
FA3 FCM	-	7.9	7.1	2.9/2.9/5.0	400	300	59	335	0.37
FA3 OM	73	7.9	7.1	2.9/2.9/5.0	-	-	-	-	0.14
FA4 FCM	-	5.5	5.0	2.0/2.0/3.5	400	300	48	330	0.63
FA4 OM	55	5.5	5.0	2.0/2.0/3.5	-	--	-	-	0.19

样品	MV	MW	结合橡胶 (%)	粗分散性
初始产品	>200	611K	70.74	A-3/0.10
FA3 FCM	154	483K	70.71	A-3/0.10
FA3 OM	133	362K	54.58	A-4/0.17
FA4 FCM	125	370K	44.08	-
FA4 OM	113	376K	43.68	C-6/1.36

### 试验 7# 数据

用该试验来测试连续配混器(FCM)的干燥性能。把开炼机(OM)也加入到这个试验中。该试验也用来测试加入油液流、硬脂酸(SA)、氧化锌(ZnO)、氧化硅、和抗氧化剂(Santoflex 6PPD)的能力。湿样品是由天然田间胶乳和 N220 型炭黑制成的。把母料加入到连续配混器中，其中湿含量为约 24% 重量。

样品	CB 加入量 (phr)	油加入 量(phr)	氧化硅加入 量(phr)	SA/6PPD/ZnO 加入量(phr)	速率 (磅/小时干)	RPM	孔口 (%)	最大产品 温度(F)	水分 (%)
初始产品	53	-	-	-	-	-	-	-	-24
FB1 FCM	53	8.5	-	3.1/3.1	400	410	39	339	0.45
FB1 OM	54	8.5	-	3.1/3.1	-	-	-	-	0.31
FB2 FCM	53	8.5	7.7	3.1/3.1/5.4	400	330	49	342	0.44
FB2 OM	53	8.5	7.7	3.1/3.1/5.4	-	-	-	-	0.26

样品	MV	MW	结合橡胶(%)	粗分散性
初始产品	189	751K	63.42	A-3/0.09
FB1 FCM	84	671K	41.04	A-3/0.07
FB1 OM	86	600K	43.91	A-4/0.06
FB2 FCM	78	609K	49.85	A-4/0.14
FB2 OM	80	468K	49.34	A-4/0.17

鉴于前述的公开内容，在不背离本发明真实范围和精神的前体下可以作出各种增加和改进等，这对于本领域技术人员来说是很清楚的。所有这些增加和改进均应覆盖于下述的权利要求的范围内。

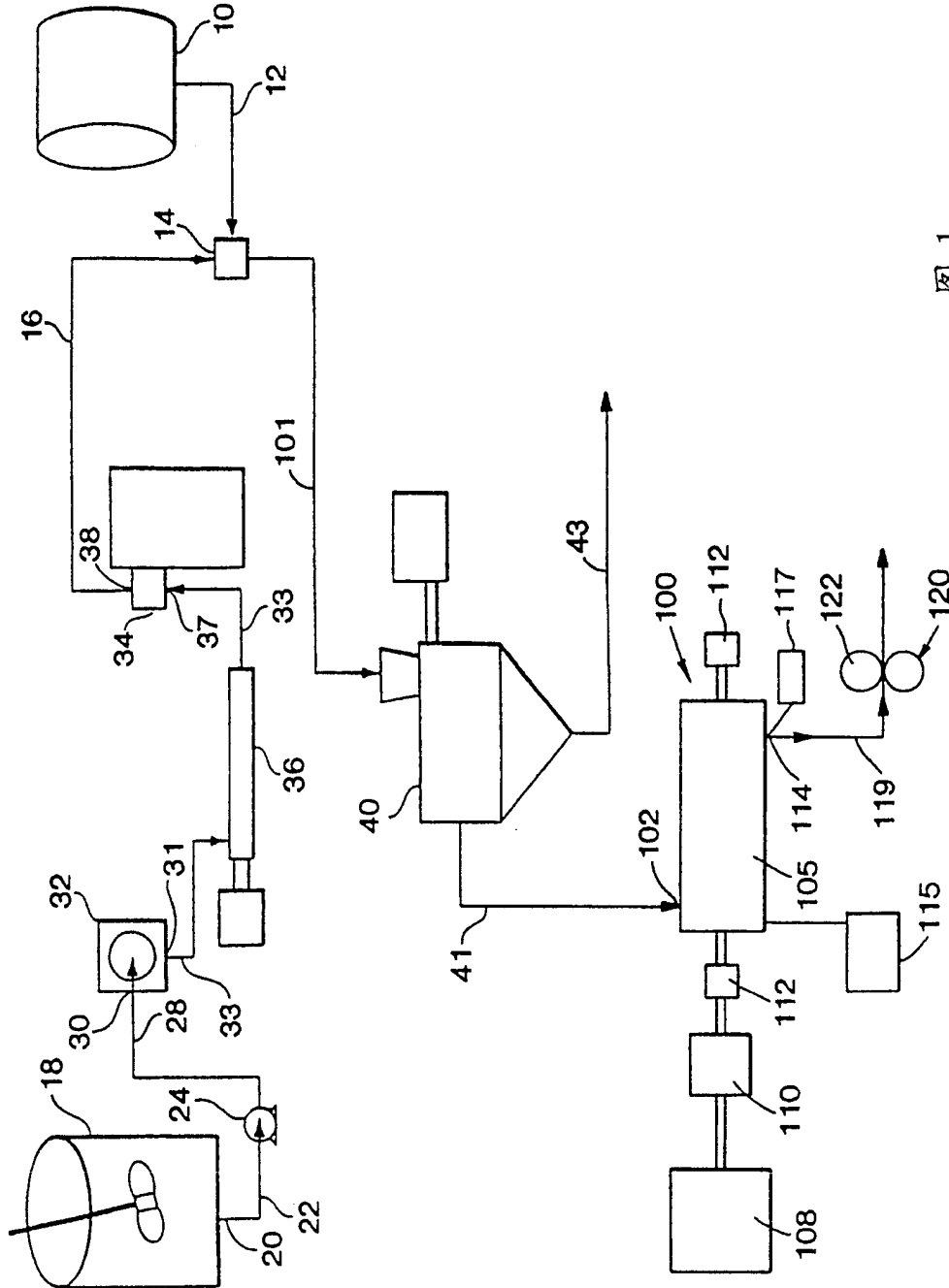


图 1

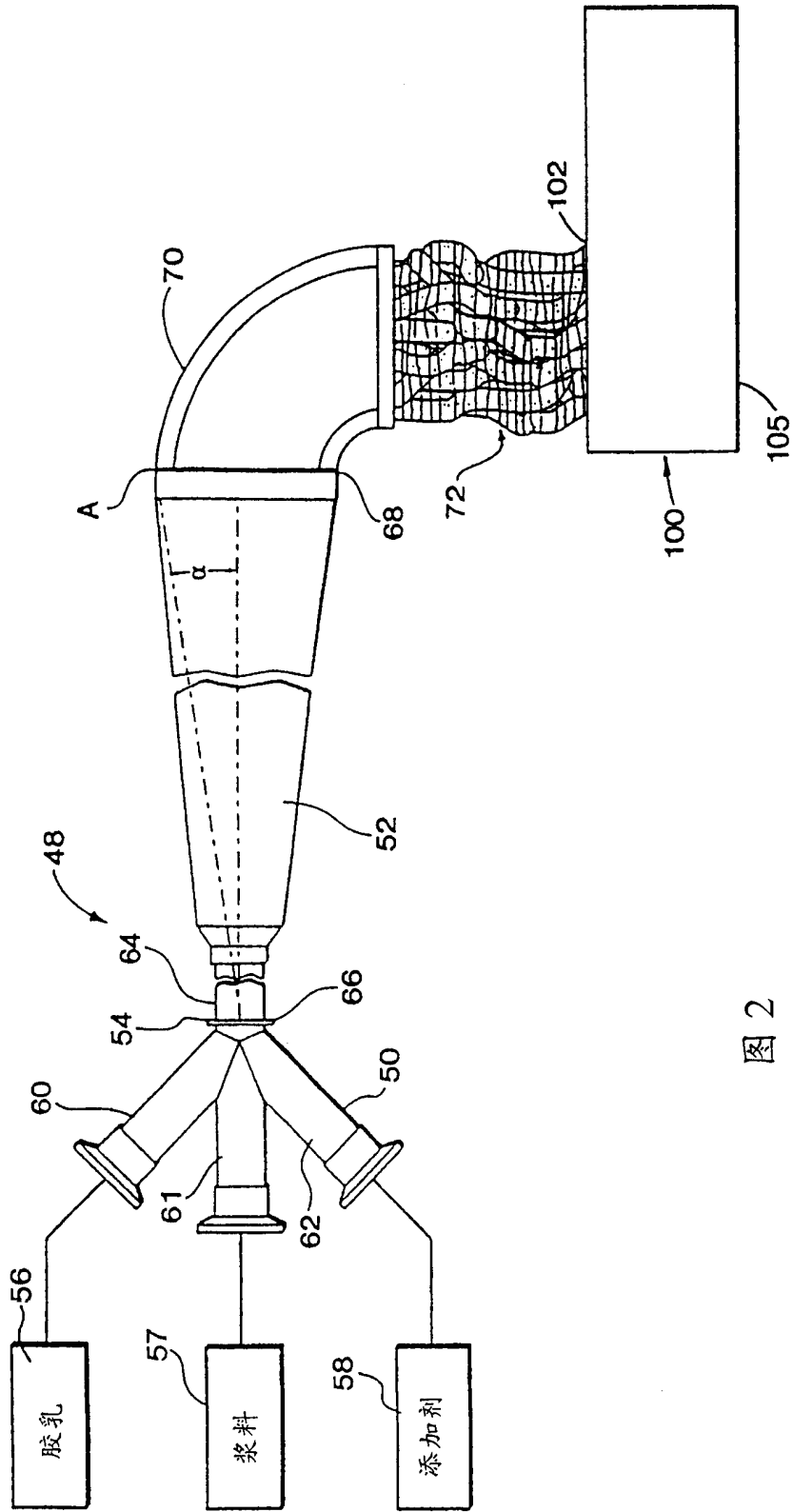


图 2

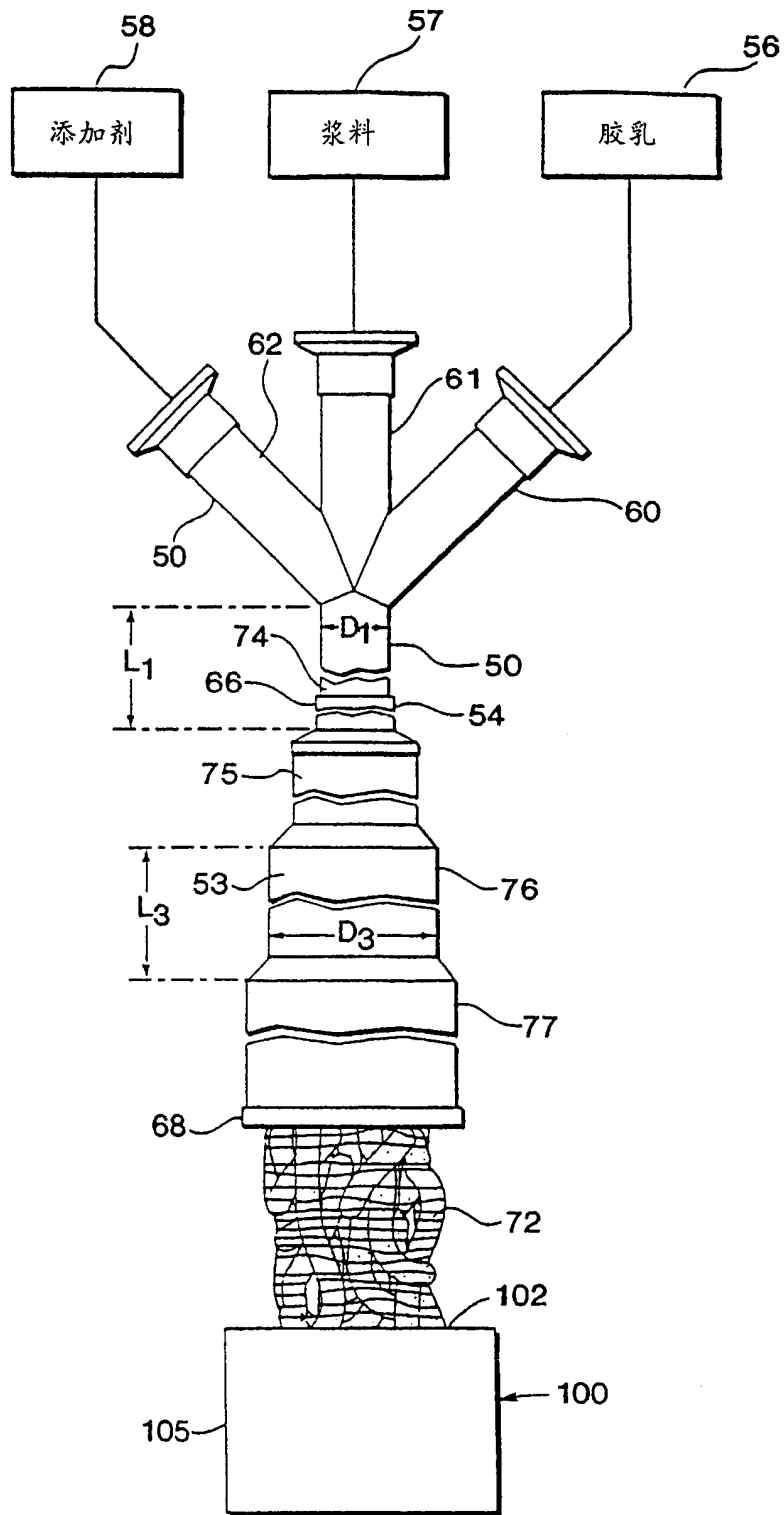


图 3

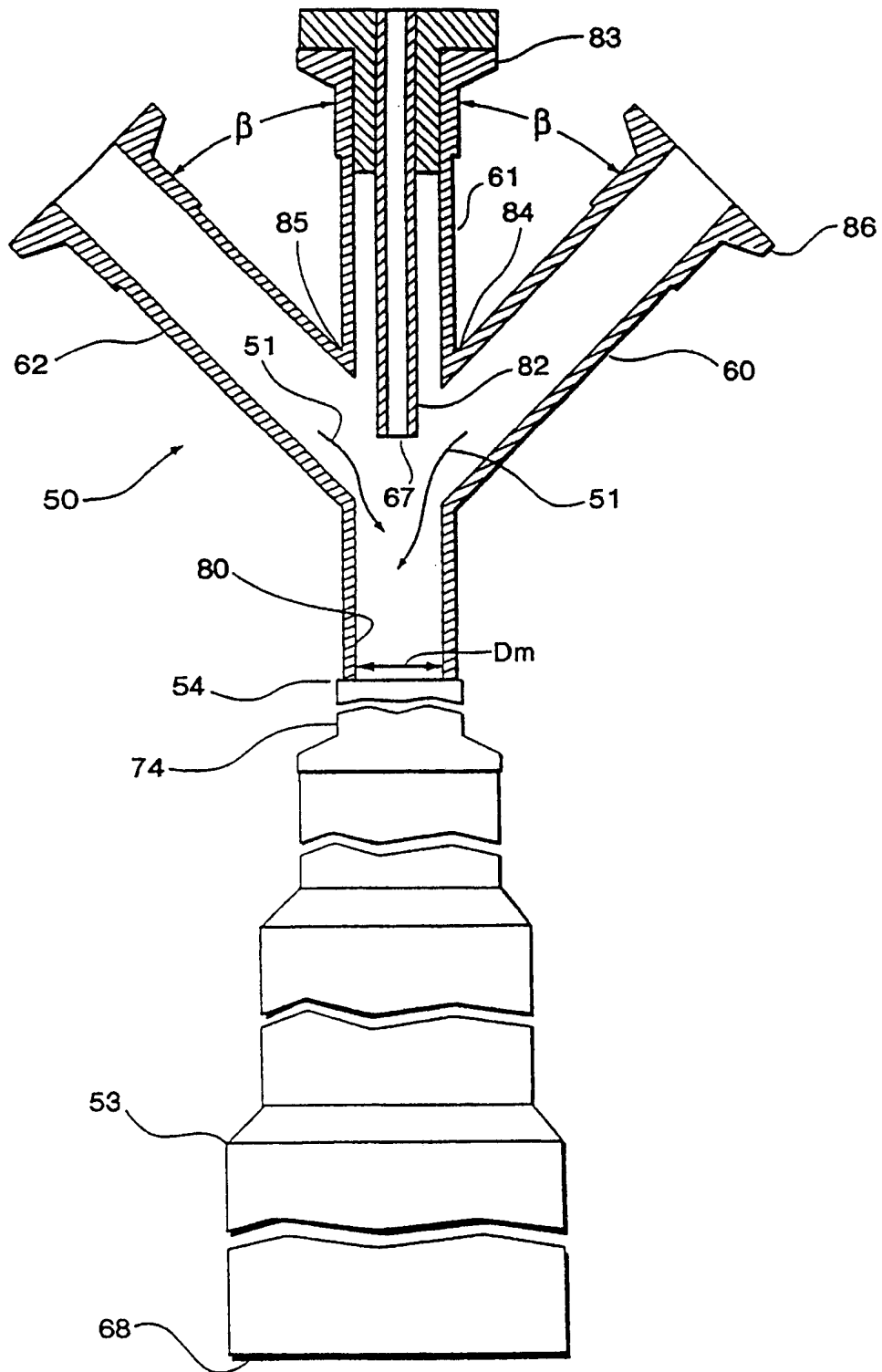


图 4



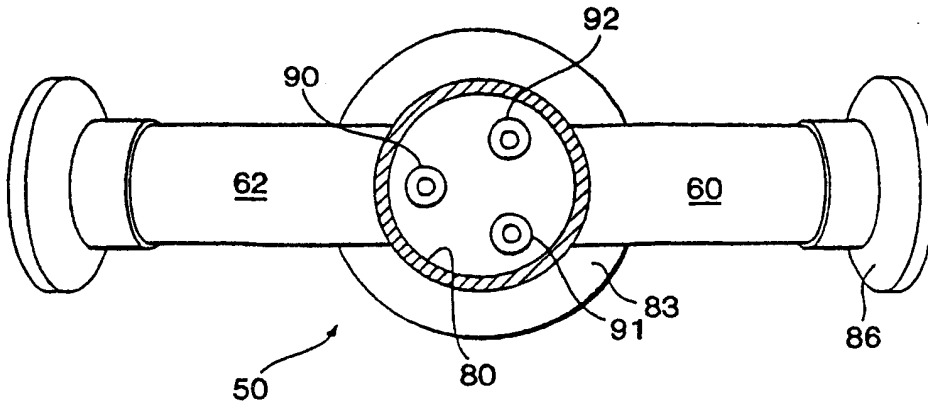


图 6

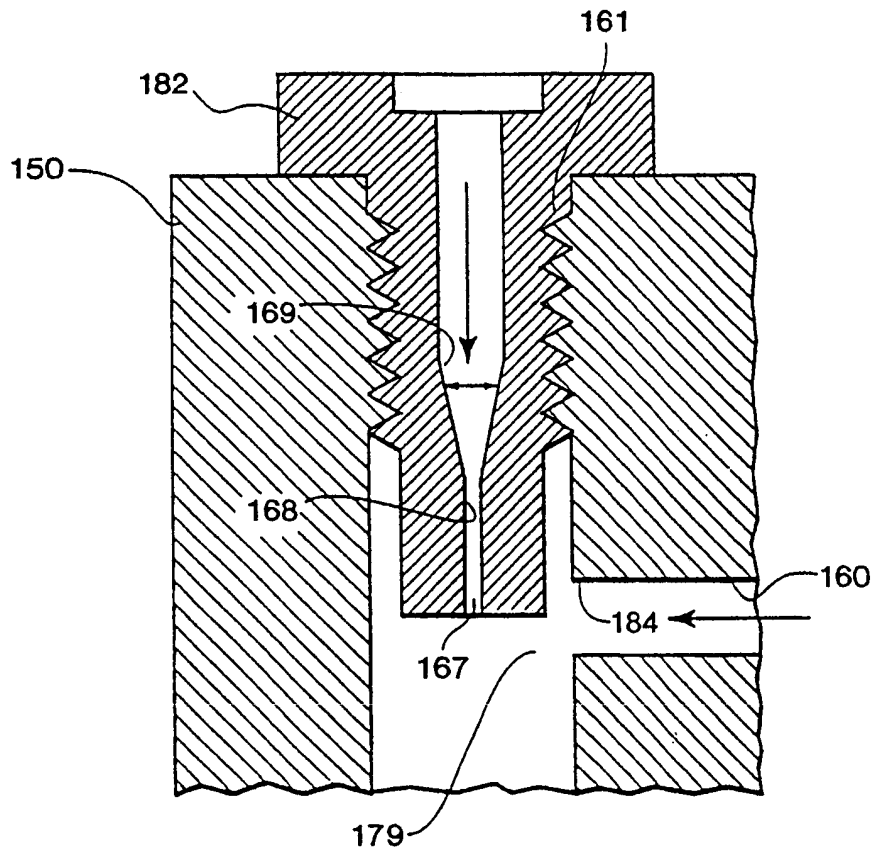


图 7

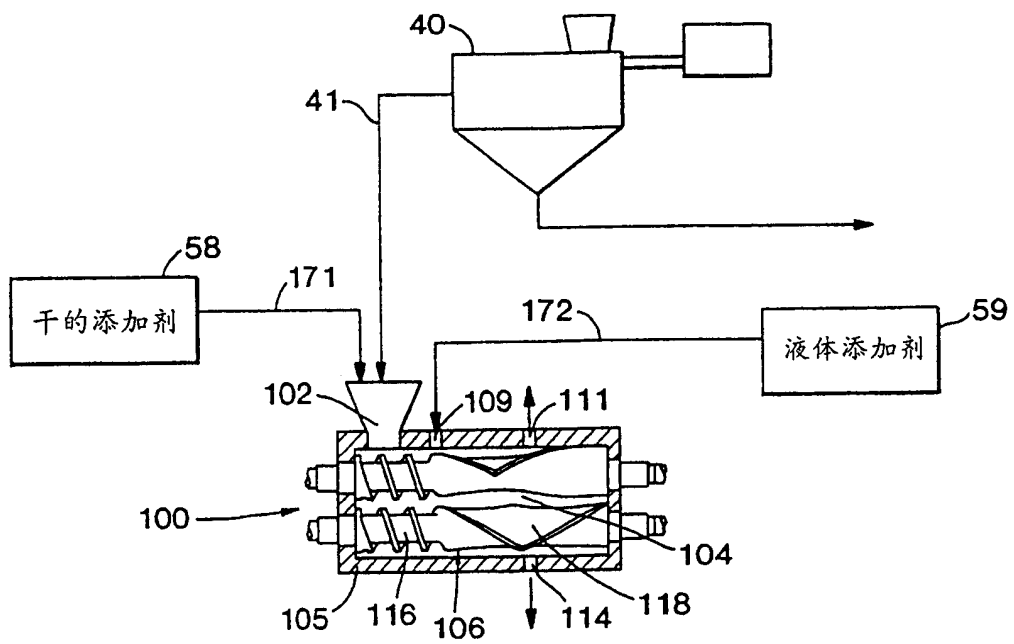


图 8

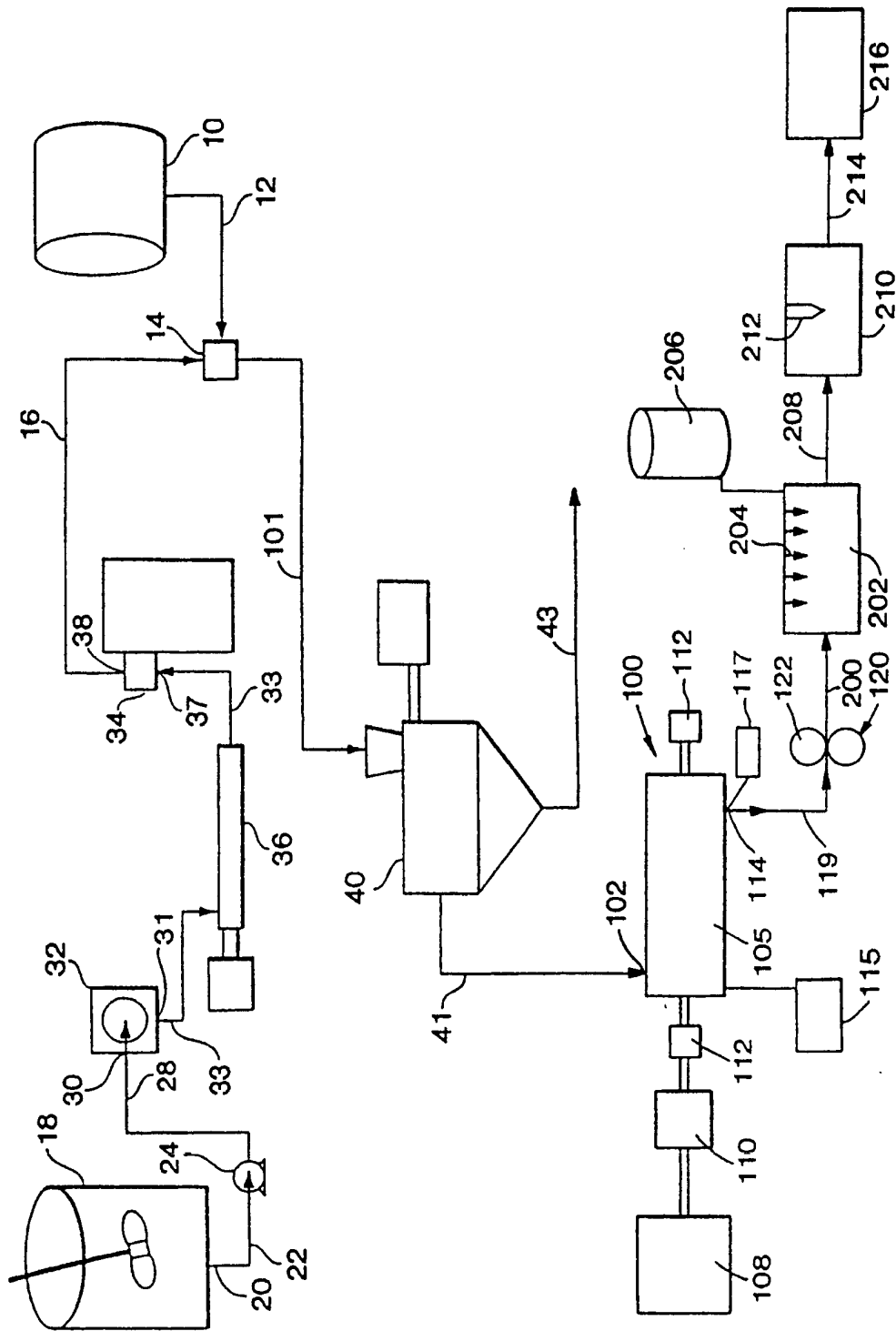


图 9