(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201224016 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100133295 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 09 月 15 日
(51)Int. Cl.： *C08J3/21 (2006.01)* *C08L7/02 (2006.01)*
C08K3/34 (2006.01)
(30)優先權：2010/09/15 美國 61/383,182
(71)申請人：客寶公司 (美國) CABOT CORPORATION (US)
美國
(72)發明人：莫瑞司 麥可D MORRIS, MICHAEL D. (GB)；帕卡 艾南 PRAKASH, ANAND (IN)；蘭夫 費德瑞克H RUMPF, FREDERICK H. (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：61 項 圖式數：5 共 86 頁

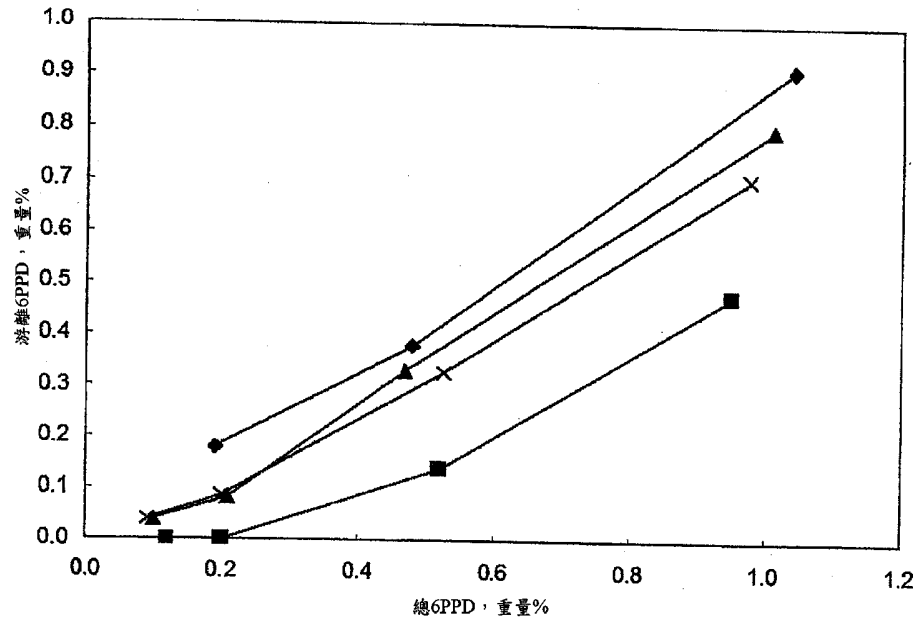
(54)名稱

具含氧化矽填充劑之彈性體複合物及其製造方法

ELASTOMER COMPOSITE WITH SILICA-CONTAINING FILLER AND METHODS TO PRODUCE SAME

(57)摘要

本發明描述一種具含氧化矽填充劑之彈性體複合物以及其製造方法。進而描述用該彈性體複合物及該等方法所達成之優勢。



(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201224016 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100133295 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 09 月 15 日
(51)Int. Cl.： *C08J3/21 (2006.01)* *C08L7/02 (2006.01)*
C08K3/34 (2006.01)
(30)優先權：2010/09/15 美國 61/383,182
(71)申請人：客寶公司 (美國) CABOT CORPORATION (US)
美國
(72)發明人：莫瑞司 麥可D MORRIS, MICHAEL D. (GB)；帕卡 艾南 PRAKASH, ANAND (IN)；蘭夫 費德瑞克H RUMPF, FREDERICK H. (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：61 項 圖式數：5 共 86 頁

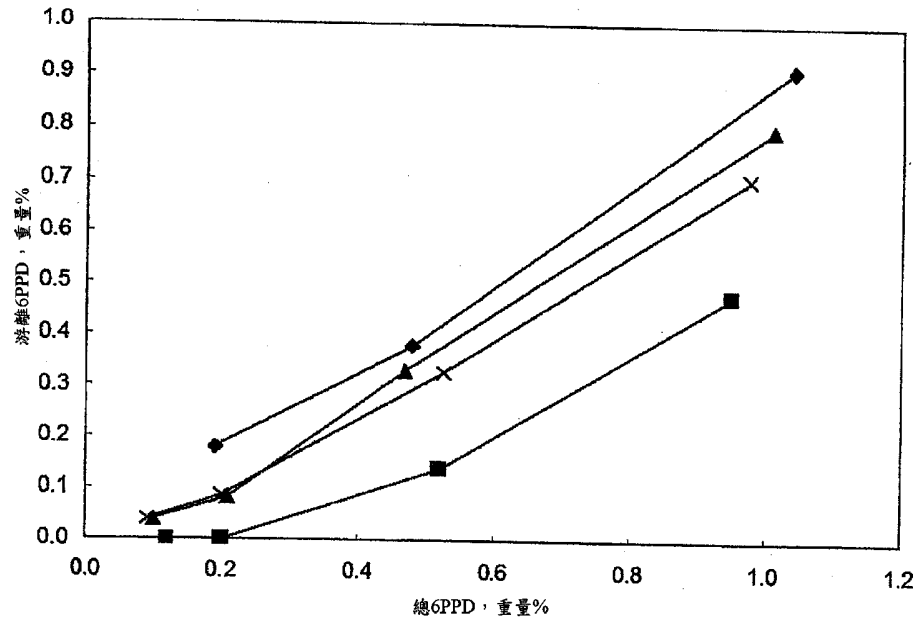
(54)名稱

具含氧化矽填充劑之彈性體複合物及其製造方法

ELASTOMER COMPOSITE WITH SILICA-CONTAINING FILLER AND METHODS TO PRODUCE SAME

(57)摘要

本發明描述一種具含氧化矽填充劑之彈性體複合物以及其製造方法。進而描述用該彈性體複合物及該等方法所達成之優勢。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於彈性體複合物及詳言之含有含氧化矽填充劑之彈性體複合物，且另外係關於製造含有含氧化矽填充劑之彈性體複合物的方法以及由該彈性體複合物製造或含有該彈性體複合物之物件。

本申請案根據35 U.S.C. §119(e)主張2010年9月15日申請之先前美國臨時專利申請案第61/383,182號(其係以全文引用的方式併入本文中)之權益。

【先前技術】

許多具有商業意義之產品係由彈性體組合物形成，其中微粒填充劑分散於各種合成彈性體、天然橡膠或彈性體摻合物中之任一者中。舉例而言，將碳黑廣泛用作天然橡膠及其他彈性體中之增強劑。通常製造母體混合物，亦即填充劑、彈性體及各種視需要添加劑(諸如增量油(extender oil))之預混合物。碳黑母體混合物係用不同等級之市售碳黑製備，該等市售碳黑在每單位重量之表面積與結構方面均不同，每單位重量之表面積與結構描述由初始碳黑粒子彼此熔合所形成之碳黑聚集體的尺寸及複雜性。許多具有商業意義之產品係由碳黑微粒填充劑分散於天然橡膠中之該等彈性體組合物形成。該等產品包括例如車輛輪胎，其中胎面部分、側壁、鋼絲貼膠(wire skim)及胎體可使用不同彈性體組合物。其他產品包括例如引擎架襯套、輸送帶、擋風雨刷及其類似物。

碳黑於天然橡膠化合物中之良好分散在相當長時間內被視為達成良好品質及穩定產品效能之最重要目標之一，且已大力開發評價橡膠中之分散品質的程序。混合操作對混合效率及宏觀分散(macro-dispersion)具有直接影響。一般而言，混合愈久且混合愈充分，則經乾混之母體混合物中達成的碳黑宏觀分散愈佳。然而，遺憾的是，藉由較久、較充分混合所達成之較佳宏觀分散會使分散有碳黑之彈性體降解。在極易機械/熱降解之天然橡膠的情況下，此尤其成問題。使用已知混合技術及裝置(諸如密閉混合機)進行較久且較充分混合降低天然橡膠母體混合物組合物之分子量。因此，已知碳黑於天然橡膠中之宏觀分散改良係由橡膠分子量相應(通常不合需要)降低來達成。

除乾混技術外，已知可將乳膠及碳黑漿料連續饋入攪拌式凝聚槽中。該等「濕混」技術通常用於合成彈性體，諸如苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。凝聚槽含有凝聚劑，諸如鹽或通常pH值為約2.5至4之酸水溶液。乳膠及碳黑漿料在凝聚槽中混合並凝聚成稱為濕糰粒之小珠粒(通常為幾毫米直徑)。通常藉助於振動振動篩或其類似物分離糰粒與酸流出液。接著將糰粒傾倒入第二攪拌槽中，在第二攪拌槽中洗滌糰粒以達成中性pH值或接近中性pH值。此後，使糰粒再經受振動篩及乾燥步驟及其類似步驟。已針對天然彈性體及合成彈性體之凝聚提出對此方法之改變。在Hagopian等人共同擁有之美國專利第4,029,633號中，描述用於製備彈性體母體混合物之連續製程。製備碳黑之水性

漿料且將其與天然或合成彈性體乳膠混合。視情況使用各種已知乳油分層劑中之任一者使此混合物經歷所謂乳油分離操作。繼碳黑/乳膠混合物乳油分離之後，進行凝聚步驟。特定言之，將經乳油分離之碳黑/乳膠混合物作為單一連貫流引入凝聚液流之核心中。據稱經乳油分離之碳黑/乳膠混合物之固體流在凝聚前被凝聚液流剪切及霧化，接著傳至適合反應區中以完成凝聚。凝聚步驟之後，自廢產物「漿液」分離糰粒，洗滌並乾燥。Heller等人之美國專利第3,048,559號中描述在某種程度上相似之製程。將碳黑之水性漿料與天然或合成彈性體或乳膠流連續摻合。在描述為涉及劇烈水力擾動及衝擊之條件下混合該兩個流。如在上述Hagopian專利之情況下，隨後藉由添加酸或鹽凝聚劑溶液使碳黑漿料與彈性體乳膠之合併流凝聚。

存在多種製造母體混合物之方法。在美國專利第6,048,923號(其內容係以引用的方式併入本文中)所揭示之一種方法中，將包括彈性體乳膠之第一流體之連續流饋至凝聚物反應器之混合區中。在壓力下將包括碳黑漿料之第二流體之連續流饋至該混合區中以與彈性體乳膠形成混合物。兩種流體之混合為足夠高能以在凝聚物反應器之出料端前使彈性體乳膠與碳黑實質上完全凝聚。如美國專利第6,929,783號所揭示，接著可將凝聚物饋至脫水擠壓機中。對於一些應用，需要採用彈性體摻合物以最佳化母體混合物及/或母體混合物之硫化橡膠產物的機械性質。彈性體摻合物可藉由將兩種聚合物乾混在一起來製造。或者，可

藉由使彈性體乳膠混合物共凝聚(參看例如美國專利第4,271,213號)或藉由自彈性體乳膠與含第二聚合物之溶液的混合物中回收聚合物摻合物(參看例如美國專利第5,753,742號)來產生摻合物。

美國專利第6,521,691號揭示一種濕式母體混合物法，其中可合併兩種聚合物乳液與填充劑漿料，接著凝聚形成母體混合物。類似地，美國專利6,800,126揭示，可將碳黑聚集體與油及低分子量彈性體乳膠摻合，形成預摻合物，可將該預摻合物與基於二烯之彈性體之乳液合併。接著自該混合物中回收彈性體與碳黑之複合物。美國專利第4,578,411號揭示一種合併彈性體乳膠、彈性體溶液及填充劑，接著回收該兩種彈性體與該填充劑之複合物的方法。然而，所有此等參考文獻均將合併填充劑與彈性體及乳膠凝聚揭示為個別的處理步驟。在此兩個製程階段之間，填充劑可能在乳液中絮凝而不利於其均勻分佈於最終複合物中。

已製造含有氧化矽之彈性體組合物或含有氧化矽區或氧化矽相之微粒。舉例而言，美國專利第6,028,137號(及相關專利)描述包括彈性體及經矽處理之碳黑及視情況選用之偶合劑的彈性體化合物。經矽處理之碳黑為聚集體，其中含矽物質分佈於碳黑聚集體之至少一部分中並形成碳黑之固有部分。'137專利及相關專利大體上係關於經矽處理之碳黑在形成乾混母體混合物中之用途。就在彈性體化合物中之用途而言，經矽處理之碳黑之用途已顯示希望，但

由彈性體化合物形成之物件仍需要其他效能改良。

當經矽處理之碳黑(以及其他含氧化矽填充劑)用於濕式母體混合物製程(包括使用凝聚物反應器)中時，預期使用經矽處理之碳黑將有助於經矽處理之碳黑所達成之優勢，如先前專利中所說明。然而，發現並未達成預期優勢。舉例而言，使用經矽處理之碳黑所形成之彈性體複合物的胎面磨損與使用碳黑填充劑(諸如N134或N234碳黑)時不同，即使當使用美國專利第6,075,084號之濕混物凝聚製程時。此令人困惑，因為通常咸信使用濕混凝聚物反應器及在壓力下混合彈性體乳膠之第一流體與經矽處理之碳黑之第二流體將使得使用此製程所達成之優勢與使用碳黑時所達成之優勢相同。在此等研究中，在形成彈性體複合物時使用添加劑，其包括增強經矽處理之碳黑與彈性體相互作用之偶合劑及將彈性體在處理及儲存期間之氧化降解減至最小的抗氧化劑。

因此，需要克服濕式母體混合物製程(諸如利用凝聚物反應器之製程)中製造具有含氧化矽填充劑之彈性體複合物中的問題，從而達成使用濕式母體混合物製程(諸如使用凝聚物反應器之製程)通常所達成之有利性質。

【發明內容】

本發明之特徵在於提供使用濕式母體混合物製程製造彈性體複合物之方法，該製程允許使用含氧化矽填充劑、偶合劑及至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，而仍達成所需效能性質。

本發明之其他特徵及優勢將部分在以下說明書中加以說明，且部分將由說明書顯而易知，或可藉由實踐本發明獲知。將藉助於說明書及所附申請專利範圍中特定指出之要素及組合實現及獲得本發明之目標及其他優勢。

為達成此等及其他優勢，且根據本發明之目的，如本文中所實施及廣泛描述，本發明係關於在形成彈性體複合物之濕式母體混合物製程中控制及選擇性地置放或引入偶合劑及其他添加劑，如抗氧化劑。

例如，本發明係關於一種用濕混製程製造彈性體複合物之方法。該方法包括但不限於在凝聚物反應器之混合區中合併包含彈性體乳膠之第一流體與包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體。為達成本發明之目的，應理解凝聚物反應器不意謂化學反應必然在該凝聚物反應器中發生。凝聚物反應器包括將第一流體與第二流體合併或混合在一起以使乳膠凝聚的腔室(例如混合室)。在本申請案中，腔室或混合室有時稱為凝聚物反應器之混合區。該方法進一步包括但不限於在製造彈性體複合物之方法期間引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，以在含氧化矽填充劑接觸其他添加劑之前使含氧化矽填充劑接觸偶合劑。

本發明亦關於一種製造彈性體複合物之方法，該方法包括但不限於將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；及在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與該彈性體

乳膠形成混合物。微粒狀含氧化矽填充劑較佳可有效地使彈性體乳膠凝聚。又，較佳地，向凝聚物反應器內之第一流體饋入第二流體為足夠高能以使凝聚物反應器中具微粒狀含氧化矽填充劑之彈性體乳膠之至少一部分凝聚。該方法進一步包括但不限於引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，以在含氧化矽填充劑接觸其他添加劑之前使微粒狀含氧化矽填充劑接觸偶合劑。

此外，本發明係關於一種以濕混製程使用單階段乳膠添加來製造彈性體複合物之方法。該方法包括但不限於在混合區中合併包含彈性體乳膠之第一流體與包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體。該方法進一步包括但不限於在製造彈性體複合物之方法期間引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，其中該偶合劑及該其他添加劑係在該方法期間大約同時添加，且其中該彈性體乳膠係以單階段添加方式引入。

本發明亦關於一種藉由使用凝聚物反應器或反應器區及單階段乳膠添加來製造彈性體複合物的方法。該方法包括但不限於將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；及在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與該彈性體乳膠形成混合物。微粒狀含氧化矽填充劑較佳可有效地使彈性體乳膠凝聚。又，較佳地，向凝聚物反應器內之第一流體饋入第二流體為足夠高能以使凝聚物反應器中具微粒狀含氧化矽填充劑之彈性體乳膠之至少一部分凝聚。該方法

進一步包括但不限於在形成彈性體複合物之方法中引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，其中該偶合劑及該其他添加劑大約同時引入，且其中該彈性體乳膠係以單階段添加方式引入。

此外，本發明係關於一種以濕混製程且使用多階段乳膠添加來製造彈性體複合物之方法。該方法包括但不限於在混合區中合併包含彈性體乳膠之第一流體與包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體。該方法進一步包括但不限於在形成彈性體複合物之方法期間引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，其中該偶合劑及該其他添加劑係在該方法期間大約同時添加，且其中該彈性體乳膠係以多階段添加方式引入。

此外，本發明此外係關於一種製造彈性體複合物之方法，該方法包括但不限於將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；及在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與該彈性體乳膠形成混合物。微粒狀含氧化矽填充劑較佳可有效地使彈性體乳膠凝聚。又，較佳地，向凝聚物反應器內之第一流體饋入第二流體為足夠高能以使凝聚物反應器中具微粒狀含氧化矽填充劑之彈性體乳膠之至少一部分凝聚。該方法進一步包括但不限於在製造彈性體複合物之方法中引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，如抗氧化劑，其中該偶合劑及該其他添加劑大約同時引入，且其中該彈性體乳膠係以多階段添加方式引入。

本發明進一步關於由任何一或多種本發明製程形成之彈性體複合物。本發明係關於由本發明之彈性體複合物製造或包括本發明之彈性體複合物的物件。

本發明亦關於一種彈性體複合物，其具有至少一種彈性體、經矽處理之碳黑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，如抗氧化劑。彈性體較佳為天然橡膠或包括天然橡膠。經矽處理之碳黑之存在量可為約40至60 phr或其他量。當藉由在設定於150℃之經加熱壓機中加熱由習知橡膠流變儀所確定之時間(亦即T90+10% T90，其中T90為達成90%硫化之時間)來進行固化時，彈性體複合物之tan δ小於0.130(在60℃下量測)。例如，tan δ可為至多0.120、至多0.110或至多0.100。

此外，本發明係關於一種彈性體複合物，其具有至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，如抗氧化劑。較佳彈性體乳膠為天然橡膠乳膠或包括天然橡膠乳膠。含氧化矽填充劑之存在量可為約40至90 phr(或其他量)。彈性體複合物之T300/T100:tan δ(在60℃下量測之tan δ)比率為47至70，例如50至55、55至60、60至65或65至70。

本發明進一步關於一種彈性體複合物，其具有至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，如抗氧化劑。含氧化矽填充劑之存在量可為約10至90 phr(或其他量)。若其他添加劑為抗氧化劑，則所製造之彈性體複合物之游離抗氧化劑含量以

複合物中所存在之抗氧化劑質量計為至少70%，例如75%至90%、80%至95%或85%至99%。

應理解前述一般描述及以下詳細描述僅為例示性及說明性的，且意欲提供如所主張之本發明之進一步解釋。

經併入並構成本申請案之一部分的所附圖式說明本發明之多種特徵，且與說明書一起用於解釋本發明之原理。

【實施方式】

本發明係關於向彈性體複合物調配物中選擇性或戰略性引入至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，諸如抗氧化劑，該彈性體複合物調配物包括至少一種含氧化矽填充劑及至少一種彈性體乳膠。在不選擇性或戰略性引入至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑(如至少一種抗氧化劑)的情況下，在濕式母體混合物製程(諸如使用凝聚物反應器或用於執行濕混物凝聚製程之裝置之其他凝聚室或混合室的製程)中使用含氧化矽填充劑將不會產生該等製程應該達成之有利性質。此外，藉由本發明以及在濕式母體混合物製程(其包括至少一種含氧化矽填充劑及至少一種彈性體乳膠)中選擇性及戰略性引入至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，諸如至少一種抗氧化劑，可能達成比對該等製程所預期甚至更加改良的性質，因此達成先前使用此技術無法達成之效能性質。

為達成本發明之目的，如本文所使用之「其他添加劑」為添加至彈性體乳膠中且不為彈性體或填充劑的添加劑。「其他添加劑」將添加至所存在之填充劑及所存在之彈性

體中。舉例而言，「其他添加劑」可為一或多種抗氧化劑。「其他添加劑」可為一或多種降解抑制劑。或者，「其他添加劑」可為將與偶合劑競爭，藉此防止偶合劑附著於填充劑上的處理劑及/或增效劑及其類似物。在以下細節中，提及「其他添加劑」之一個實例，亦即抗氧化劑，但應理解，此實例僅用於例示性目的。

更特定言之，本發明已發現在經由使用至少一種抗氧化劑、至少一種偶合劑及含氧化矽填充劑之濕式母體混合物製程製造彈性體複合物時，若在不存在偶合劑下允許抗氧化劑與含氧化矽填充劑接觸、附著或反應，則此舉可導致彈性體複合物之效能性質下降。不希望受任何特定理論束縛，據信若在與偶合劑無任何競爭的情況下允許抗氧化劑與含氧化矽填充劑接觸，則抗氧化劑能夠防止偶合劑附著於含氧化矽填充劑之反應位點上，藉此實質上妨礙在偶合劑與含氧化矽填充劑締合所達成之優勢。

在本發明中，關於此發現描述基本上兩種方法。首先，可在濕混或濕式母體混合物製程中製造彈性體複合物，其中將至少包括彈性體乳膠之第一流體與至少含有微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體混合以形成彈性體複合物，其中偶合劑係以在含氧化矽填充劑接觸抗氧化劑之前使含氧化矽填充劑接觸偶合劑的方式引入。藉由此製程，由此允許偶合劑附著、反應或以其他方式與含氧化矽填充劑接觸而與抗氧化劑無任何競爭，因此可達成偶合劑-含氧化矽填充劑相互作用之充分優勢。此方法可被視為關於偶合劑及

抗氧化劑之順序添加或順序製程。

第二方法涉及在濕混製程或濕式母體混合物製程中製造彈性體複合物，其中將含有至少一種彈性體乳膠之第一流體與含有至少一種微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體合併以形成彈性體複合物，且在此方法中引入至少一種偶合劑及至少一種抗氧化劑以使偶合劑及抗氧化劑大約同時添加。在此方法中，偶合劑與抗氧化劑存在具有一些潛在競爭，但藉由與抗氧化劑相等存在或幾乎相等存在，偶合劑能夠與含氧化矽填充劑相互作用以達成濕混處理之所需效能優勢。與首先引入抗氧化劑並首先與含氧化矽填充劑接觸而與偶合劑無任何競爭時的干擾相比，存在抗氧化劑與偶合劑時之干擾小得多。

關於含氧化矽填充劑，任何本發明製程均可使用一或多種類型之含氧化矽填充劑。如本文所述，第二流體含有或包括微粒狀含氧化矽填充劑。可以連續方式、半連續方式或分批方式引入「第二流體」。「第二流體」可經由一個入口或注入點引入，或經由一個以上入口或注入點引入以達成任何本發明製程之目的。

為達成本發明之目的，含氧化矽填充劑包括以填充劑之重量百分比計含有至少0.1重量%矽含量的任何填充劑。含氧化矽填充劑可含有之氧化矽重量百分比為至少0.3重量%、至少0.5重量%、至少1重量%、至少5重量%、至少7.5重量%、至少10重量%、至少15重量%、至少17.5重量%、至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重

量%、至少40重量%、至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少90重量%或0.1重量%至100重量%、2重量%至100重量%、5重量%至99重量%、10重量%至90重量%、15重量%至90重量%、15重量%至50重量%、15重量%至35重量%或者小於或等於50重量%及任何其他重量百分比，所有重量百分比均以含氧化矽填充劑之總重量計。含氧化矽填充劑可為或包括沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽、經氧化矽塗佈之碳黑及/或經矽處理之碳黑。任何含氧化矽填充劑均可經化學官能化，以便具有經連接之化學基團，諸如經連接之有機基團。可使用含氧化矽填充劑之任何組合。此外，含氧化矽填充劑可與作為一項選擇之任何非含氧化矽填充劑(諸如碳黑)組合使用。

在經矽處理之碳黑中，諸如氧化矽或碳化矽之含矽物質作為碳黑之固有部分遍佈於碳黑聚集體之至少一部分中。習知碳黑以聚集體形式存在，各聚集體由單相(碳)組成。此相可以石墨微晶及/或非晶形碳之形式存在，且通常為該兩種形式之混合物。碳黑聚集體可藉由使含矽物質(諸如氧化矽)沈積於碳黑聚集體表面之至少一部分上而得以改質。產物可描述為經矽塗佈之碳黑。

本文中描述為經矽處理之碳黑之材料並非經塗佈或以其他方式經改質之碳黑聚集體，而實際上表示不同種類的具有兩相之聚集體。一個相為碳，且其仍以石墨微晶及/或非晶形碳形式存在，而第二相為氧化矽(且可能為其他含矽物質)。因此，經矽處理之碳黑之含矽物質相為聚集體

之固有部分；其遍佈於聚集體之至少一部分中。多種經矽處理之碳黑可以名稱Ecoblack™購自Cabot Corporation。應瞭解，多相聚集體與上述經氧化矽塗佈之碳黑大不相同，後者由表面上沈積有含矽物質之預形成單相碳黑聚集體組成。該等碳黑可經表面處理以將氧化矽官能基置於碳黑聚集體之表面上，例如美國專利第6,929,783號中所述。

經矽處理之碳黑可包括主要處於碳黑聚集體表面上但仍為碳黑之一部分的含矽區，及/或經矽處理之碳黑可包括遍佈於碳黑聚集體中之含矽區。經矽處理之碳黑可被氧化。以經矽處理之碳黑之重量計，經矽處理之碳黑可含有約0.1重量%至約50重量%矽。此等量可為約0.5重量%至約25重量%、約1重量%至約15重量%矽、約2重量%至約10重量%、約3重量%至約8重量%、約4重量%至約5重量%或約6重量%，均以經矽處理之碳黑之重量計。

熟習此項技術者應承認，獨立於經矽處理之碳黑之矽含量，粒子表面亦可具有不同量之氧化矽及碳黑。例如，經矽處理之碳黑之表面積可包括約5%至約95%氧化矽，例如約10%至約90%、約15%至約80%、約20%至約70%、約25%至約60%、約30%至約50%或約35%至約40%，例如至多約20%或至多約30%氧化矽。表面氧化矽之量可由粒子表面積(如藉由碘值(ASTM D-1510)與氮吸附(亦即BET，ASTM D6556)量測)之間的差異測定。

微粒填充劑漿料(「第二流體」)可根據熟習此項技術者已知的任何技術製造。在採用含氧化矽填充劑(諸如丸粒)

之例示性方法中，填充劑可與水組合，且使所得混合物通過膠體研磨機、管線研磨機或其類似物以形成分散液流體。接著將此流體傳至均質機中，其將填充劑更精細地分散於載液中以形成漿料。例示性均質機包括但不限於可購自 Microfluidics International Corporation(Newton，Mass.，USA)之Microfluidizer®系統。亦適合者為諸如可購自APV Gaulin, Inc.(Wilmington，Mass.，USA)之APV Homogenizer Division之型號MS 18、MS45及MC120系列均質機之均質機。鑒於本發明之益處，其他適合均質機為市售且對熟習此項技術者顯而易知。均質機之最佳操作壓力可視實際裝置、填充劑組成及填充劑含量而定。舉例而言，均質機可在約10 psi至約5000 psi或更高壓力，例如約10 psi至約1000 psi、約1000 psi至約1700 psi、約1700 psi至約2200 psi、約2200 psi至約2700 psi、約2700 psi至約3300 psi、約3300 psi至約3800 psi、約3800 psi至約4300 psi或約4300 psi至約5000 psi下操作。視所採用之濕式母體混合物法而定，可使用較高填充劑含量來減少移除過量水或其他載劑之任務。在本文所述之較佳濕式母體混合物法中，以母體混合物之重量百分比計，可採用約5重量%至30重量%填充劑，例如約5重量%至約9重量%、約9至約12重量%、約12重量%至約16重量%、約16重量%至約20重量%、約20重量%至約24重量%、約24重量%至約27重量%或約27重量%至約30重量%。熟習此項技術者應承認，鑒於本發明之益處，漿料之填充劑含量(重量%)應與濕式母

體混合物製程中之其他製程變數協調以在最終產物中達成所需填充劑含量(phr)。

漿料可在製備後立即用於母體混合物製造。運載漿料之流體管道及任何視需要儲料槽及其類似物均可建立或維持實質上保持填充劑分散於漿料中之的條件。亦即，應防止漿料中微粒填充劑之實質再聚結或沈降出，或將其降至合理實際之程度。

如本文所使用之術語「聚集體」係指填充劑之最小可分散單元。例如，碳黑聚集體由碳黑初始粒子組成且機械力一般無法將其分成較小片。如本文中所用之術語「聚結物」係指彼此實體接觸且由物理力保持在一起的複數個聚集體。此等聚結物可由機械力分成較小單元或粒子；較小單元可為聚集體、較小聚結物或兩者。

關於含有至少一種彈性體乳膠之「第一流體」，第一流體可含有一或多種彈性體乳膠。適合彈性體乳膠流體包括天然與合成彈性體乳膠以及乳膠摻合物。乳膠應適於所選濕式母體混合物製程及最終橡膠產品之預期目的或應用。鑒於本發明之益處，選擇用於本文中所揭示之方法及裝置中適合彈性體乳膠或適合彈性體乳膠摻合物應屬於熟習此項技術者之能力範圍內。例示性彈性體包括但不限於橡膠；1,3-丁二烯、苯乙烯、異戊二烯、異丁烯、2,3-二烷基-1,3-丁二烯(其中烷基可為甲基、乙基、丙基等)、丙烯腈、乙烯、丙烯及其類似物之聚合物(例如均聚物、共聚物及/或三元共聚物)。彈性體可具有如藉由差示掃描熱量

測定(DSC)所量測處於約-120℃至約0℃範圍內之玻璃轉移溫度(Tg)。實例包括但不限於苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、天然橡膠及其衍生物(諸如氯化橡膠)、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚(苯乙烯-共-丁二烯)及其中任一者之油展衍生物(oil extended derivative)。亦可使用上述任意者之摻合物。乳膠可處於水性載液中。特別適合之合成橡膠包括：約10重量%至約70重量%苯乙烯與約90重量%至約30重量%丁二烯之共聚物，諸如19份苯乙烯與81份丁二烯之共聚物、30份苯乙烯與70份丁二烯之共聚物、43份苯乙烯與57份丁二烯之共聚物及50份苯乙烯與50份丁二烯之共聚物；諸如聚丁二烯、聚異戊二烯、聚氯丁二烯及其類似物之共軛二烯之聚合物及共聚物，及該等共軛二烯與可與其共聚之含烯系基團之單體(諸如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、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、經烯丙基取代之丙烯酸酯、乙烯基酮、甲基異丙烯基酮、甲基乙烯基醚、α-亞甲基羧酸及其酯及醯胺(諸如丙烯酸及二烷基丙烯酸醯胺))之共聚物。乙烯與其他高碳α-烯烴(諸如丙烯、1-丁烯及1-戊烯)之共聚物亦適用於本文。如下文進一步指出，除彈性體及填充劑及偶合劑以外，橡膠組合物亦可含有各種處理助劑、油增效劑、防崩劑及/或其他添加劑。

例示性天然橡膠乳膠包括但不限於生膠(field latex)、乳膠濃縮物(例如藉由蒸發、離心或乳油分離所製造)、膠清(skim latex)(例如藉由離心製造乳膠濃縮物後剩餘之上清

液)及此等乳膠中任意兩者或兩者以上以任何比例之摻合物。乳膠應適於所選濕式母體混合物製程及最終橡膠產品之預期目的或應用。乳膠通常於水性載液中提供。鑒於本發明之益處及行業中一般公認之選擇標準知識，適合乳膠或乳膠摻合物之選擇完全屬於熟習此項技術者之能力範圍內。

彈性體複合物可用至少約40 phr、至少約50 phr、至少約55 phr、至少約60 phr、至少約65 phr或至少約70 phr碳黑，例如約40至約70 phr、約50至約75 phr、約55至約80 phr、60至約85 phr、65至約90 phr、70至約90 phr、40至約60 phr、50至約65 phr、55至約80 phr、約60至約90 phr、約65至約80 phr或約70至約80 phr之填充劑裝載量來製備。

關於偶合劑，在任何本發明製程中可使用一或多種偶合劑。偶合劑可為或包括一或多種矽烷偶合劑、一或多種鋯酸酯偶合劑、一或多種鈦酸酯偶合劑、一或多種硝基偶合劑或其任何組合。偶合劑可為或包括雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫烷(例如得自Evonik Industries之Si 69、得自Struktol Company之Struktol SCA98)、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫烷(例如得自Evonik Industries之Si 75及Si 266、得自Struktol Company之Struktol SCA985)、3-硫氰酸酯基丙基-三乙氧基矽烷(例如得自Evonik Industries之Si 264)、γ-巰基丙基-三甲氧基矽烷(例如得自Evonik Industries之VP Si 163、得自Struktol Company之Struktol

SCA989)、γ-巰基丙基-三乙氧基矽烷(例如得自Evonik Industries之VP Si 263)、二新烷醇酯基二(3-巰基)丙酸酯基-O,N,N'-雙(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-二胺基己烷鋯，及/或化學上相似或具有一或多個相同化學基團之偶合劑。偶合劑之其他特定實例(商品名稱)包括但不限於得自Evonik Industries之VP Si 363。偶合劑可以任何量存在於彈性體複合物中。舉例而言，偶合劑可以至少0.2份/百份於含氧化矽填充劑中之氧化矽(以質量計)、約0.2至60份/百份於含氧化矽填充劑中之氧化矽、約1至30份/百份於含氧化矽填充劑中之氧化矽、約2至15份/百份於含氧化矽填充劑中之氧化矽或約5至10份/百份於含氧化矽填充劑中之氧化矽之量存在於彈性體複合物中。作為一項選擇，偶合劑之可使用量為約7×10^{-7} mol/m^2氧化矽至約1.2×10^{-7} mol/m^2氧化矽，例如約9×10^{-7} mol/m^2至約9.5×10^{-7} mol/m^2氧化矽，例如約9.3×10^{-7} mol/m^2氧化矽。

關於抗氧化劑，在任何本發明製程中可使用一或多種抗氧化劑。抗氧化劑(例如降解抑制劑)可為胺型抗氧化劑、酚型抗氧化劑、咪唑型抗氧化劑、胺基甲酸之金屬鹽、對苯二胺及/或二氫三甲基喹啉、聚合奎寧抗氧化劑，及/或蠟及/或用於彈性體調配物之其他抗氧化劑。特定實例包括但不限於N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺(6-PPD，例如可獲自Sumitomo Chemical Co., Ltd.之ANTIGENE 6C及可獲自Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.之NOCLAC 6C)、得自Seiko Chemical Co., Ltd.之

「Ozonon」6C、聚合1,2-二氫-2,2,4-三甲基喹啉(TMQ，例如可獲自R. T. Vanderbilt之Agerite Resin D)、丁基羥基甲苯(BHT)及丁基羥基苯甲醚(BHA)及其類似物。其他代表性抗氧化劑可為例如二苯對苯二胺及其他抗氧化劑，諸如The Vanderbilt Rubber Handbook (1978)第344至346頁中所揭示者，該文獻係以全文引用的方式併入本文中。抗氧化劑與抗臭氧劑統稱為降解抑制劑。此等降解抑制劑說明性地包括化學官能基，諸如胺、苯酚、咪唑、蠟、咪唑之金屬鹽及其組合。本文可操作之特定降解抑制劑說明性地包括N-異丙基-N'-苯基-對苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-對苯二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉、N,N'-二苯對苯二胺、辛基化二苯胺、4,4'-雙(α,α'-二甲基苯甲基)二苯胺、4,4'-二異丙苯基-二苯胺、2,5-二-第三丁基-氫醌、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-甲基環己基酚)、4,4'-硫-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、參(壬基化苯基)亞磷酸酯、參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、2-巰基苯并咪唑及2-巰基苯并咪唑鋅。實例包括至少一種胺及一種咪唑。視情況可使用聚合喹啉。抗氧化劑之相對量可包括0.5至3份胺、0.5至2.5份咪唑及0.5至1.5份視需要聚合喹啉。降解抑制胺可為4,4'-雙(α-二甲基苯甲基)二苯胺，咪唑可為2-巰基甲苯咪唑鋅，且聚合喹啉可為聚合1,2-二氫-2,2,4-三甲基喹啉。一般而言，每100重量份聚合物或橡膠系統中通常存在0.1至20重量份(phr)降解抑制劑(例如抗氧

化劑)。抗氧化劑之典型量可包含例如約1至約5 phr。

一般而言，本發明係關於使用濕混製程製造彈性體複合物，此製程亦可稱為濕式母體混合物製程。濕混製程或濕式母體混合物製程可製造稱為母體混合物糰粒之物。如先前所述，本發明係關於一種濕混製程或濕式母體混合物製程，其中將至少一種彈性體乳膠與至少含有含氧化矽填充劑之流體合併，且合併此兩種流體可在混合區或任何種類之腔室中發生，且此外，該製程涉及在製程中引入至少一種偶合劑及引入至少一種抗氧化劑。該製程可包括合併至少含有彈性體乳膠之第一流體與至少含有微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體並使彈性體乳膠凝聚，藉此形成母體混合物，諸如母體混合物糰粒。將該至少一種偶合劑及該至少一種抗氧化劑在一或多個階段併入製造濕母體混合物或母體混合物糰粒或彈性體複合物之方法中，其中可將該至少一種含氧化矽填充劑及至少一種抗氧化劑併入彈性體複合物中，且其中在含氧化矽填充劑接觸該抗氧化劑之前使該含氧化矽填充劑接觸該偶合劑。

在替代方案(作為不同的製程)中，或作為另一步驟(相對於以上製程)，偶合劑及抗氧化劑可大約同時添加。

在本文中之任何製程中，彈性體乳膠均可以單階段添加方式引入或可以兩個或兩個以上階段，諸如多階段添加方式引入。

母體混合物糰粒可使用任何濕式母體混合物製程來製造，包括下文所論述之製程以及諸如於例如美國專利第

5,763,388號、第6,048,923號、第6,841,606號、第6,646,028號、第7,101,922號、第3,335,200號及第3,403,121號中所揭示之製程的製程，及熟習此項技術者已知的其他濕式母體混合物製程。一般而言，將彈性體乳膠流體與微粒漿料合併，且使彈性體乳膠凝聚以形成母體混合物糰粒。可將母體混合物糰粒脫水以形成經脫水之凝聚物。

製造彈性體複合物或母體混合物糰粒之濕混製程或濕式母體混合物製程之一個特定實例包括將至少含有彈性體乳膠之第一流體之連續流例如經由乳膠饋料器903(圖1a)饋入凝聚物反應器(例如凝聚物反應器之混合區，例如凝聚物反應器900之混合區901(圖1a))中。該方法進一步包括將至少含有含氧化矽填充劑(例如含氧化矽微粒填充劑)之第二流體之連續流(其一般在壓力下饋入)經由例如一或多個漿料頭902饋入凝聚物反應器中以與彈性體乳膠形成混合物。微粒填充劑有效地使彈性體乳膠凝聚，且向凝聚物反應器中之第一流體饋入第二流體為足夠高能以使凝聚物反應器中具微粒狀含氧化矽填充劑之彈性體乳膠之至少一部分凝聚。向第一流體饋入第二流體一般為足夠高能以使凝聚物反應器中具微粒狀含氧化矽填充劑之彈性體乳膠充分凝聚或實質上凝聚。該方法進一步包括引入至少一種偶合劑及引入至少一種抗氧化劑，以在含氧化矽填充劑接觸抗氧化劑之前使微粒狀含氧化矽填充劑接觸偶合劑。

作為替代方法或除上述方法以外，製造彈性體複合物或母體混合物糰粒之方法可涉及大約同時或同時引入偶合劑

與抗氧化劑。作為一項選擇，彈性體乳膠可以單階段添加、兩階段添加或者兩個或兩個以上階段添加(例如多階段添加)之方式引入。

關於偶合劑，該偶合劑可在凝聚物反應器或混合區之前的任一點引入第一流體中。偶合劑可在凝聚物反應器或混合區之前的任一點引入第二流體中。偶合劑可在凝聚物反應器或混合區之前的任一點引入第二流體中，且抗氧化劑可在凝聚物反應器或混合區之前的任一點引入第一流體中。偶合劑可引入凝聚物反應器或混合區中，只要在含氧化矽填充劑接觸抗氧化劑之前使偶合劑接觸含氧化矽填充劑及/或大約在含氧化矽填充劑接觸抗氧化劑的同時使偶合劑接觸含氧化矽填充劑即可。

可將偶合劑引入以下中之混合物中：混合區(例如經由圖1a中之饋料器904)或在離開混合區後，例如在分散器部分905中，或在彈性體複合物自凝聚物反應器(例如凝聚物反應器900)排出後。

如所述，一般而言，任何本發明製程均均可包含將彈性體複合物之實質上連續流自凝聚物反應器或凝聚區或凝聚室或混合區中排出。任何本發明製程均可進一步包括在彈性體複合物離開凝聚物反應器後進行一或多個後處理步驟。偶合劑可在任何一或多個此等後處理步驟中引入及/或抗氧化劑可在任何一或多個後處理步驟中引入。作為一項選擇，彈性體複合物與其他彈性體或其他成分可達成任何隨後乾混以形成彈性體複合物摻合物。

作為一實例，在使用凝聚物反應器(或任何凝聚區或凝聚室)製造彈性體複合物之任何方法中，該方法均可進一步包括一或多個以下步驟：

- 在離開凝聚區後，可使用一或多個脫水步驟將混合物脫水以獲得經脫水之混合物；
- 在離開凝聚區之後，可將可能已凝聚之彈性體複合物混合或混配一或多次，以獲得經混配之混合物；
- 在離開凝聚區之後，可對可能已在此點凝聚之彈性體乳膠進行一或多個研磨步驟，以獲得經研磨之混合物；
- 在離開凝聚區之後，可將可能已凝聚之彈性體複合物造粒一或多次及/或進一步混合一或多次；
- 在離開凝聚區之後，可將可能已凝聚之彈性體複合物壓塊以獲得經壓塊之產物或混合物；
- 將經壓塊之混合物或產物打散以形成經造粒之混合物。

作為另一實例，在本發明中，可進行以下步驟順序且可重複各步驟(用相同或不同設置)任何數目次：

- 將混合物(例如離開凝聚區之彈性體複合物)脫水以獲得經脫水之混合物；
- 將經脫水之混合物混合或混配以獲得經混配之混合物；
- 研磨經混配之混合物以獲得經研磨之混合物(例如輥式研磨)；

- 將經研磨之混合物造粒或混合；
- 在造粒或混合後視情況將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；
- 視情況將經壓塊之混合物打散並混合。

在任何本發明製程中，均可在任何步驟中(或多個步驟或位置)引入偶合劑，只要偶合劑有機會分散於彈性體複合物中且只要最初在抗氧化劑之前及/或大約與抗氧化劑同時引入偶合劑即可。舉例而言，偶合劑可剛好在脫水步驟之前及/或期間引入。偶合劑可剛好在混合或混配步驟(例如捏煉(masticate)混合物或混合混合物以產生或暴露新表面，以便可進一步自混合物中移除水之連續混合步驟)之前及/或期間引入。偶合劑可剛好在研磨步驟(例如一或多個研磨步驟，諸如輥式研磨步驟)之前及/或期間引入。偶合劑可剛好在造粒或混合步驟之前及/或期間引入。抗氧化劑可剛好在脫水步驟之前及/或期間引入。抗氧化劑可剛好在混合或混配步驟(例如捏煉混合物或混合混合物以產生或暴露新表面，以便可進一步自混合物中移除水之連續混合步驟)之前及/或期間引入。抗氧化劑可剛好在研磨步驟(例如一或多個研磨步驟，諸如輥式研磨步驟)之前及/或期間引入。抗氧化劑可剛好在造粒或混合步驟之前及/或期間引入。抗氧化劑可剛好在壓塊步驟之前及/或期間引入。在將經壓塊之混合物打散的製程中，抗氧化劑可剛好在打散經壓塊之混合物之前及/或期間引入，及/或剛好在任何隨後混合之前及/或期間引入。在於濕混製程期

間向液相中添加抗氧化劑的製程中，抗氧化劑可以水中分散液形式添加。該分散液可用熟習此項技術者已知的界面活性劑(例如脂肪酸型分散劑)穩定化。例示性抗氧化劑分散液為Aquanox，即得自Aquaspersions Ltd.(Halifax，West Yorkshire，England)之TMQ(2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉)之50%水中分散液。

在本文所述之任何後處理步驟中，如所述，偶合劑及抗氧化劑可大約同時引入。為達成本發明之目的，「大約同時」意謂偶合劑及抗氧化劑引入該製程之相同區域或相同(或大約相同)實體位置。然而，不需要在相同注入點引入偶合劑及抗氧化劑。偶合劑及抗氧化劑之引入可經由相同注入點或經由不同注入點進行。偶合劑及抗氧化劑之引入可以單一組合調配物(或液體)形式或以各別調配物(或液體)形式進行。大約同時引入偶合劑及抗氧化劑之製程之一更特定實例將為將偶合劑引入凝聚物反應器中且將抗氧化劑亦引入同一凝聚物反應器中，例如彼此在1秒或小於1秒內。在另一實例中，將偶合劑及抗氧化劑引入一或多個後處理步驟中，諸如脫水或輥式研磨，彼此在1分鐘或小於1分鐘內，諸如彼此在30秒或小於30秒內，諸如彼此在10秒或小於10秒內，或諸如彼此在1秒或小於1秒內。為達成「大約同時」引入偶合劑及抗氧化劑之目的，此等時間將適用於任何製程中之任何插入點。

應進一步理解術語「剛好在...之前引入」意謂偶合劑及/或抗氧化劑在處理步驟前不久引入一個點或注入點。舉例

而言，若「剛好在混合或混配步驟之前」引入偶合劑，則此意謂在引入偶合劑與混合或混配步驟之間無其他處理步驟。

在任何本發明製程中，應理解偶合劑均可在一或多個階段中引入及/或抗氧化劑均可在一或多個階段中引入。引入偶合劑及/或抗氧化劑可以連續方式、半連續方式或分批方式進行。進一步應理解儘管本發明製程係關於關於含氧化矽填充劑在抗氧化劑之前及/或大約同時引入至少一種偶合劑，但一旦遵照此「規則」，或作為一項選擇，可以任何添加次序進行任何其他偶合劑及/或其他抗氧化劑之任何視需要隨後引入，甚至達到在任何進一步引入偶合劑之前添加抗氧化劑的程度。此外，應理解，引入偶合劑可在一個注入點或多個注入點進行，及/或引入抗氧化劑可在一或多個注入點進行。任何組合均有可能。舉例而言，就接觸含氧化矽填充劑而言，偶合劑可在抗氧化劑之前及/或與其大約同時添加，但該製程可進一步包括在初始引入偶合劑及抗氧化劑之後在任何製程階段再引入抗氧化劑。

圖1闡述一實例，其使用形成本發明之彈性體複合物時可進行之不同步驟之方塊圖。如圖1所示，將含氧化矽填充劑之漿料(第二流體)800引入分散器或凝聚物反應器805中，且亦將含有乳膠之流體(第一流體)802引入分散器或凝聚物反應器805中。作為一項選擇，彈性體複合物(例如彈性體糰粒)離開分散器或凝聚物反應器805，且可進入脫水

區810；可視情況進入連續混合機/混配機815中；可視情況進入研磨機(例如開放式研磨機，亦稱為輥式研磨機)820中；可進行額外研磨825(條件與研磨機820相同或不同)(諸如相同或更高之能量輸入)；可藉由混合機830進行視需要混合，及/或可使用造粒機835進行造粒，接著可視情況使用壓塊機840壓塊，且可視情況藉由使用其他混合機850打碎。如圖1所示，在整個製程中指示注入(或添加)點A及注入(或添加)點B。應理解，此等注入(添加)點中之每一者為例示性注入(添加)點，其中A係關於注入或添加偶合劑且B係關於注入或添加其他添加劑，如抗氧化劑，且一或多個此等點可用於A及/或B。可使用注入(或添加)點之任何組合及任何數目之注入(或添加)點，只要在其他添加劑(如抗氧化劑)接觸含氧化矽填充劑之前或大約同時使偶合劑首先接觸含氧化矽填充劑即可。

使用凝聚物反應器及其他後處理步驟之製程之更多細節闡述於下文中，且可用於任何本發明製程。

可以連續流製程製造母體混合物糰粒，該製程涉及彈性體乳膠與含氧化矽微粒填充劑流體之混合物，其處於足以在即使不使用傳統凝聚劑的情況下亦達成凝聚之擾動級及流量控制條件下。該等方法揭示於例如美國專利第6,048,923號中。簡而言之，用於製備母體混合物糰粒之例示性方法包括向凝聚物反應器之混合區中同時饋入填充劑漿料及橡膠乳膠流體或其他適合彈性體流體。凝聚物區自混合區延伸，較佳自進料端至出料端之下游方向逐漸增加

橫截面積。較佳以連續、高速度(例如60至100 m/s)注入流體噴射之方式將漿料饋入混合區中，而天然橡膠乳膠(及/或其他乳膠)流體係以相對較低之速度饋入。填充劑漿料之高速度、流動速率及微粒濃度(例如10重量%至17重量%)足以在凝聚物區至少上游部分中產生混合物，及乳膠流體之高剪切、混合物之流擾動，且使彈性體乳膠在出料端之前實質上完全凝聚。因此，不需要酸或鹽凝聚劑即可達成實質上完全凝聚，但此點可視情況使用此種試劑。

在彈性體乳膠及微粒流體實質上完全凝聚後，形成呈「蠕蟲(worm)」或小球(globule)形式之母體混合物糰粒且以實質上恆流之形式自凝聚物反應器之出料端排出，同時繼續向凝聚物反應器之混合區中饋入乳膠及填充劑漿料流。值得注意的是，在凝聚物反應器出料端之塞式流及大氣壓或近大氣壓條件在便於控制及收集彈性體複合物產物(諸如用於立即或隨後進一步處理步驟)方面高度有利。產生母體混合物糰粒，接著使其形成為例如具有約70%至85%水含量之所需擠出物。調配後，可將母體混合物糰粒傳至適合乾燥及混配裝置。

僅作為一實例，在圖2及圖3中，母體混合物糰粒自凝聚物反應器14經由輸送構件101(其可為簡單重力下落或其他適合裝置)傳至脫水擠壓機40。適合脫水擠壓機為熟知的且可購自例如French Oil Mill Machinery Co.(Piqua，Ohio，USA)。水經由流出液流43自脫水擠壓機40排出。

脫水擠壓機可使橡膠母體混合物糰粒由例如約70%至

85%水含量達約1%至20%水含量，例如約1%至約3%水含量、約3%至約5%水含量、約4%至約6%水含量、約5%至約10%水含量、約10%至約15%水含量、約13%至約17%水含量或約15%至約20%水含量。可使用脫水擠壓機並將橡膠擠出物之水含量降至約15%或其他量。最佳水含量可隨所用彈性體、填充劑類型及用於捏煉脫水凝聚物之器件而變。不管所採用之濕式母體混合物法如何，均可將母體混合物糰粒脫水至所需水含量，此後將所得脫水凝聚物進一步捏煉，同時乾燥至所需水分含量(例如約0.5%至約3%，例如約0.5%至約1%、約1%至約3%、約2%至約3%或約1%至約2%，所有重量百分比均以凝聚物總重量計)。賦予材料之機械能可改良橡膠性質。例如，可使用連續混合機、密閉式混合機、雙螺桿擠壓機、單螺桿擠壓機或輥式研磨機中之一或多者對脫水凝聚物進行機械加工。凝聚步驟後(例如在凝聚物反應器下游)之此視需要混合步驟能夠捏煉混合物及/或產生表面積或暴露表面，其可允許移除混合物中可能存在之水(至少其一部分)。適合捏煉器件為熟知的且為市售，包括例如Farrel Corporation(Ansonia，Conn.)之Unimix連續混合機及MVX(混合、排放、擠壓)機、Pomini, Inc.之長連續混合機、Pomini連續混合機、雙轉子共轉嚙合擠壓機、雙轉子反轉非嚙合擠壓機、Banbury混合機、Brabender混合機、嚙合型密閉式混合機、捏合型密閉式混合機、連續混配擠壓機、Kobe Steel, Ltd.所製造之雙軸研磨擠壓機及Kobe連續混合機。熟習此

項技術者熟悉適用於本發明之替代性捏煉裝置。

當在所需裝置中處理脫水凝聚物時，該裝置賦予材料以能量。不受任何特定理論束縛，據信機械捏煉期間所產生之摩擦將加熱脫水凝聚物。一些此熱因加熱及使脫水凝聚物中之水分蒸發而消散。不希望受任何特定理論束縛，據信經由捏煉而自脫水凝聚物所移除之實際上所有水係藉由將水加熱且使其蒸發來移除，而不是藉由將其自凝聚物擠出來移除。因此，視如何在特定裝置中進行捏煉而定，脫水凝聚物之最佳水分含量將改變。裝置中脫水凝聚物之溫度可快速升至某一水準、維持於特定水準，或兩者。溫度應足夠高以使暴露於裝置內氛圍之水快速蒸發，但不應過高以致橡膠焦化。脫水凝聚物可達到約130℃至約180℃之溫度，諸如約140℃至約160℃，尤其當在捏煉之前或期間添加偶合劑時。偶合劑可包括少量硫，且溫度應維持於足夠低之水準以防止橡膠在捏煉期間交聯。

作為一項選擇，可賦予材料以至少約0.9 MJ/kg，例如至少約1.3 MJ/kg、至少約1.7 MJ/kg、至少約2 MJ/kg、至少約2.3 MJ/kg或至少約2.6 MJ/kg。可賦予材料約3 MJ/kg至約4 MJ/kg之能量。能量之最佳量將視所使用裝置、脫水凝聚物在處理期間之溫度、填充劑結構及裝載量及脫水凝聚物之水含量而定。

作為一項選擇，可在機械混合機中將添加劑與脫水凝聚物合併。特定言之，可將添加劑(諸如填充劑，其可與凝聚物反應器中所用之填充劑相同或不同；例示性填充劑包

括氧化矽及氧化鋅，其中氧化鋅亦充當固化劑)、其他彈性體、其他或額外母體混合物、抗臭氧劑、增塑劑、處理助劑(例如硬脂酸(其亦可用作固化劑)、液體聚合物、油、蠟及其類似物)、樹脂、阻燃劑、增量油、潤滑劑及其中任意者之混合物添加至機械混合機中。可將其他彈性體與脫水凝聚物組合以製造彈性體摻合物。例示性彈性體包括但不限於橡膠；1,3-丁二烯、苯乙烯、異戊二烯、異丁烯、2,3-二烷基-1,3-丁二烯(其中烷基可為甲基、乙基、丙基等)、丙烯腈、乙烯、丙烯及其類似物之聚合物(例如均聚物、共聚物及/或三元共聚物)。製造母體混合物摻合物之方法揭示於吾等共同擁有之美國專利第7,105,595號、第6,365,663號及第6,075,084號中。

圖3示意性說明經由管道171及饋料口102將乾添加劑引入連續混配機100中的子系統58。圖3亦示意性說明經由管道172及饋料口109將液體添加劑引入連續混配機100中的子系統59。管道171及172可為例如管、輸送帶或適用於自各別子系統向連續混配機100輸送材料之其他裝置。應瞭解，彈性體、添加劑及其他母體混合物之任何組合均可添加至連續混配機100中之脫水凝聚物中。

在圖2及圖3中，脫水凝聚物可經由輸送機或簡單重力下落或其他適合裝置41而自脫水擠壓機40饋入於連續混配機100之細長處理室104中形成之饋料口102。饋料口102可為有助於脫水凝聚物自脫水擠壓機40中重力下落之饋料斗。饋料口102亦可經由諸如輸送帶、管道、管之輸送工具

(conveyance)，或適用於輸送彈性體母體混合物之任何其他裝置經饋料。處理室104可含於連續混配機100之外殼105內。可見細長轉子106彼此平行且軸向定向於處理室104中。轉子106由馬達108經由齒輪減速機110及軸承112驅動。根據對於處理材料之已知設計穿過細長處理室104軸向改適轉子106。如圖3中可見，多個轉子106軸向定向於處理室104中。轉子106較佳經區段化，不同區段視情況具有不同螺紋或螺桿組態。處理室104可容納兩個具有不同型態之轉子106。具有不同型態之適合轉子106包括例如得自Farrel Corporation(Ansonia Conn.)之型號為7及15之轉子。熟習此項技術者應承認，視彈性體組合物、填充劑組合物、填充劑形態、裝載量及母體混合物之其他特徵而定，替代性轉子組合可適用於特定彈性體母體混合物組合物。轉子106可含有可經溫度控制以在脫水凝聚物通過混配機100時向其提供加熱及/或冷卻之流體機構或其他裝置。

如圖3所見，各轉子106具有第一區段116及第二區段118。含有第一區段及第二區段之處理室之部分，例如料斗104a及混合室104b，可獨立經加熱或冷卻。各轉子之第一區段116可為饋料螺桿且第二區段118具有經選擇以向脫水凝聚物提供捏煉之型態。當脫水凝聚物通過處理室104時，轉子捏煉材料，藉此混合及乾燥脫水凝聚物。口109提供於處理室104中以便添加液體添加劑。可經由饋料口102向脫水凝聚物中添加乾材料。通風口111提供於處理室

104中以便在乾燥脫水凝聚物時排放水分。脫水凝聚物經由出料孔114離開處理室104。可藉由向處理室104或轉子提供適當溫度之冷卻劑或加熱水來控制脫水凝聚物之溫度。

視彈性體母體混合物組成而定，料斗104a、混合室104b及轉子106之最佳溫度在起動期間與一旦在該製程完全執行時可不同。控制連續混配機100之操作參數可控制傳遞至脫水凝聚物之機械能之量及水移除速率。該等操作參數包括連續混配機之產出率、轉子速度及溫度、出料孔尺寸及溫度、牽引功率(power draw)及處理室溫度。對於可用於捏煉脫水凝聚物之其他裝置，可改變類似參數。

作為一項選擇，使用諸如Banbury混合機之密閉式混合機來捏煉脫水凝聚物。可首先使母體混合物糰粒之水分含量為約3重量%至約7重量%，例如約5重量%至約6重量%或約3重量%至約5重量%。該水分含量可如下達成：脫水至所需含量，或將母體混合物糰粒脫水至較高水分含量，接著如下進一步降低水分含量：加熱所得脫水凝聚物、在室溫下使水自脫水凝聚物蒸發，或藉由熟習此項技術者所熟悉的其他方法來達成。接著可在密閉式混合機中捏煉脫水凝聚物直至達成所需水分含量或機械能輸入。可捏煉脫水凝聚物直至其達到預定溫度，使其冷卻，接著放回密閉式混合機中一或多次以再賦予材料能量。溫度之實例包括140℃至約165℃，例如約145℃至約160℃或150℃至約155℃。在密閉式混合機中每次捏煉之後，可使脫水凝聚

物在輥式研磨機中形成薄片。或者或另外，可在開放式研磨機中進一步捏煉已在Banbury混合機中經捏煉之脫水凝聚物。

作為一項選擇，脫水擠壓機可自母體混合物糰粒中移除水分並捏煉材料。在使用脫水擠壓機自母體混合物糰粒中移除較高分率之水分時，其捏煉該材料。例如，脫水擠壓機可用於捏煉材料，同時使水分含量達到約1重量%至約3重量%。接著可在開放式研磨機或其他器件上進一步捏煉此材料以更進一步降低水分含量。例如，經乾燥之彈性體複合物可具有0.5重量%或0.5重量%以下水分含量。

作為一項選擇，將經捏煉之凝聚物饋入開放式研磨機。在圖2及圖3中，經捏煉之凝聚物可以一定長度之擠出物形式自連續混配機中排出，且可在進入開放式研磨機120之前經切成較小長度。經捏煉之凝聚物可視情況經由輸送機119饋入開放式研磨機120中。輸送機119可為輸送帶、管道、管或適用於將經捏煉之凝聚物自連續混配機100輸送至開放式研磨機120中之其他構件。開放式研磨機120包括一對輥筒122，該對輥筒可視情況經加熱或冷卻以增強開放式研磨機120之操作。開放式研磨機120之其他操作參數包括輥筒間之間隙距離、堆層高度(bank height)(亦即輥筒間空隙中及輥筒頂部之材料儲集器)及各輥筒之速度。對於各輥筒，可獨立控制各輥筒之速度及用於冷卻各輥筒之流體溫度。間隙距離可為約5 mm至約10 mm或約6 mm至約8 mm。輥筒速度可為約15至19 rpm，且輥筒可相對於研磨

機之入口側向彼此滾動。摩擦比，即收集輥筒(例如收集到經捏煉之凝聚物之輥筒)之速度與後輥筒之速度的比率，可為約0.9至約1.1。用於冷卻輥筒之流體可為約35℃至約90℃，例如約45℃至約60℃、約55℃至約75℃或約70℃至約80℃。除控制開放式研磨機之操作以向經捏煉之凝聚物提供所需程度之捏煉及乾燥以外，亦需要開放式研磨機120之輸出應以平滑薄片之形式收集於收集輥筒上。不受任何特定理論束縛，認為較低之輥筒溫度有助於達成此目的。開放式研磨機120可將經捏煉之凝聚物之溫度降至約110℃至140℃。經捏煉之凝聚物在研磨機中之滯留時間部分地由輥筒速度、間隙距離及所需捏煉及乾燥量決定，且對於已在FCM中捏煉之材料，可為約10分鐘至20分鐘。

熟習此項技術者應承認，可採用不同器件組合以向濕母體混合物材料提供捏煉及乾燥。視使用哪些器件而定，可能需要在不同於上述條件的條件下操作該等器件以賦予母體混合物以不同量之功及乾燥。此外，可能需要採用一台以上串聯之特定種類器件(例如開放式研磨機或密閉式混合機)，或使經捏煉之凝聚物通過既定器件一次以上。例如，可使經捏煉之凝聚物通過開放式研磨機二或三次或三次以上，或通過二或三台或三台以上串聯之開放式研磨機。在後一種情況下，可能需要在不同操作條件(例如速度、溫度、不同(例如更高)能量輸入等)下操作各開放式研磨機。經捏煉之凝聚物可在密閉式混合機中經捏煉後通過

一台、兩台或三台開放式研磨機。

作為一項選擇，彈性體複合物可用於或經製造用於輪胎之不同部分，例如輪胎、輪胎胎面、輪胎側壁、輪胎用鋼絲貼膠及用於翻修輪胎之緩衝膠。或者或另外，彈性體複合物可用於：諸如推土機等之履帶推進設備之履帶及履帶墊；採礦設備，諸如篩、採礦設備襯裡、輸送帶、滑槽內襯、漿料泵內襯、泥漿泵組件(諸如葉輪、閥座、閥體、活塞襯套(piston hub)、活塞桿及柱塞)、用於各種應用(諸如混合漿料)之葉輪及漿料泵葉輪、研磨機內襯、旋風器及流體旋風器及膨脹接頭；船用設備，諸如泵(例如吸泥泵及舷外馬達泵)之內襯、軟管(例如吸泥軟管及舷外馬達軟管)及其他船用設備；用於海洋、石油、航空及其他應用之軸封、螺旋槳軸、用於輸送例如油砂及/或瀝青砂之管路之內襯，及需要耐磨性之其他應用。硫化複合物可用於輥筒、凸輪、軸、管、車輛胎面襯套或需要耐磨性之其他應用。

視所需用途而定，傳統混配技術可用於組合硫化劑及此項技術中已知之其他添加劑，包括上文所論述之添加劑，與彈性體。

本發明進一步係關於藉由本發明之任何一或多種本文所述之方法形成的彈性體複合物。

本發明進一步係關於一種彈性體複合物，其含有至少一種彈性體、至少一種經矽處理之碳黑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，諸如至少一種抗氧化劑。彈性體可

為天然橡膠或可為合成橡膠或可為兩者之任何組合。含氧化矽填充劑之存在量可為40至60 phr(或其他量)。當藉由在設定於150℃之經加熱壓機中加熱由習知橡膠流變儀確定之時間(亦即T90+10% T90，其中T90為達成90%硫化之時間)來固化時，彈性體複合物之tan δ(在60℃下量測)可小於0.130，諸如為約0.050至0.120、0.60至0.110或0.055至0.100。或者或另外，彈性體複合物之T300/T100:tan δ(在60℃下量測之tanδ)比率可為47至70，例如50至65、55至60或60至70。

在本發明中，可製造具有極低tan δ之彈性體複合物，tan δ為用於確定彈性體複合物之效能的重要特徵，尤其當形成輪胎或輪胎之部分時。根據ASTM標準D-412量測硫化樣品之張應力(T300及T100)。使用0.01%至60%之動態應變掃描在10 Hz及60℃下測定tan δ(60℃)。Tan δ_{max}取此應變範圍內之最大tan δ值。根據ASTM標準D7121量測回彈(Rebound)。本發明進一步係關於一種彈性體複合物，其具有至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，諸如至少一種抗氧化劑。彈性體可為天然橡膠或可為合成橡膠或可為兩者之任何組合。含氧化矽填充劑之存在量可為40至90 phr(或其他量)。彈性體複合物之T300/T100:tan δ(在60℃下量測之tan δ)比率可為47至70，例如50至65、55至60或60至70。與在偶合劑之前添加其他添加劑(例如抗氧化劑)所製備之類似彈性體複合物(「比較彈性體複合物」)相比，該彈性

體複合物可展現顯著更高的T300/T100比率，例如至少高4%或4%至15%，例如高4%至7%、高7%至10%、高10%至15%或甚至更高；及/或與比較彈性體複合物相比，tan δ_{max}至少低2.5%，例如低2.5%至30%，例如低2.5%至5%、低5%至10%、低10%至15%、低15%至20%、低20%至25%、低25%至30%或甚至更低；且與比較彈性體複合物相比，T300/T100:tan δ_{max}之比率顯著更高，例如高至少4%，例如高4%至45%，例如高4%至10%、高10%至20%、高20%至30%、高30%至40%、高40%至45%，或甚至更高。舉例而言，含氧化矽填充劑(例如經矽處理之碳黑)可具有50重量%或50重量%以下氧化矽作為含氧化矽填充劑之部分。

作為一或多種上文剛描述之效能性質之替代，或除一或多種此等性質以外，本發明彈性體複合物之游離抗氧化劑含量可為複合物中所存在之抗氧化劑的至少70質量%，例如75%至90%、80%至95%或85%至99%，其中在製造時對彈性體複合物進行此等測定。游離抗氧化劑含量係在將抗氧化劑添加至複合物或用於製造複合物之材料中後24小時內，且更佳在添加後12小時內或在添加後6小時內量測。

本發明包括呈任何次序及/或任何組合之以下態樣/實施例/特徵：

1. 本發明係關於一種製造彈性體複合物之方法，其包含：

將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應

器中；

在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與彈性體乳膠形成混合物，向凝聚物反應器內之第一流體饋入第二流體為足夠高能足以在彈性體乳膠與微粒狀含氧化矽填充劑於凝聚物反應器中混合時使彈性體乳膠之至少一部分凝聚；

且進一步包含引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，從而在含氧化矽填充劑接觸其他添加劑之前使微粒狀含氧化矽填充劑接觸偶合劑。

2. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑係在將第二流體饋入凝聚物反應器中之前的任一點引入第二流體中。

3. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑係在凝聚物反應器之前的任一點引入第二流體中，且其他添加劑係在凝聚物反應器之前的任一點引入第一流體中。

4. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑係引入凝聚物反應器中之混合物中。

5. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑係在混合物離開凝聚物反應器後引入混合物中。

6. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含在彈性體混合物離開凝聚物反應器後進行一或多個處理步驟。

7. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中該等

處理步驟包含至少一個以下步驟：

a) 將混合物脫水以獲得經脫水之混合物；

b) 混合或混配經脫水之混合物以獲得經混配之混合物；

c) 研磨經混配之混合物以獲得經研磨之混合物；

d) 將經研磨之混合物造粒或混合；

e) 在造粒或混合後將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；及/或

f) 視情況將經壓塊之混合物打散並混合。

8. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑剛好在步驟a)至f)中之一或多者之前及/或期間引入。

9. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中含氧化矽填充劑為經氧化矽處理之碳黑、經氧化矽塗佈之碳黑、沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽或其任何組合。

10. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中彈性體乳膠為天然橡膠乳膠、合成橡膠乳膠或其組合。

11. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑包含抗氧化劑。

12. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含自凝聚物反應器排出彈性體複合物之實質上連續流。

13. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑為抗氧化劑。

14. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑係在一或多個後處理步驟中引入。

15. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含乾混彈性體複合物與其他彈性體以形成彈性體複合物摻合物。

16. 一種製造彈性體複合物之方法，其包含：

將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；

在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與彈性體乳膠形成混合物，向該凝聚物反應器內之第一流體饋入第二流體為足夠高能以在彈性體乳膠與微粒狀含氧化矽填充劑於凝聚物反應器中混合時使彈性體乳膠之至少一部分凝聚；

且該方法進一步包含引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，其中偶合劑及其他添加劑大約同時引入，且其中彈性體乳膠係以單階段添加方式引入。

17. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係在將第二流體饋入凝聚物反應器中之前的任一點引入第二流體中。

18. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係在凝聚物反應器之前的任一點引入第一流體中。

19. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係引入凝聚物反應器中之混合物中。

20. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係在混合物離開凝聚物反應器後引入混合物中。

21. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含在彈性體混合物離開凝聚物反應器後進行一或多個處理步驟。

22. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中該等處理步驟包含至少一個以下步驟：

a) 將混合物脫水以獲得經脫水之混合物；

b) 混合或混配經脫水之混合物以獲得經混配之混合物；

c) 研磨經混配之混合物以獲得經研磨之混合物；

d) 將經研磨之混合物造粒或混合；

e) 在該造粒或混合後將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；及

f) 視情況將經壓塊之混合物打散並混合。

23. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑剛好在步驟a)至f)中之一或多者之前及/或期間引入。

24. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中含氧化矽填充劑為經氧化矽處理之碳黑、經氧化矽塗佈之碳黑、沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽或其任何組合。

25. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中彈性體乳膠為天然橡膠乳膠、合成橡膠乳膠或其組合。

26. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其

他添加劑包含抗氧化劑。

27. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含自凝聚物反應器排出彈性體複合物之實質上連續流。

28. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑為抗氧化劑。

29. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑係在一或多個後處理步驟中引入。

30. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含乾混彈性體複合物與其他彈性體以形成彈性體複合物摻合物。

31. 一種製造彈性體複合物之方法，其包含：

將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；

在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入凝聚物反應器中以與彈性體乳膠形成混合物，向混合區內之該第一流體饋入第二流體為足夠高能以在彈性體乳膠與微粒狀含氧化矽填充劑於該凝聚物反應器中混合時使彈性體乳膠之至少一部分凝聚；

且該方法進一步包含引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，其中該偶合劑及該其他添加劑大約同時引入，且其中彈性體乳膠係以多階段添加方式引入。

32. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係在將第二流體饋入凝聚物反應器中之

前的任一點引入第二流體中。

33. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係在凝聚物反應器之前的任一點引入第一流體中。

34. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係引入凝聚物反應器中之混合物中。

35. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑及其他添加劑係在混合物離開凝聚物反應器後引入混合物中。

36. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含在彈性體混合物離開凝聚物反應器後進行一或多個處理步驟。

37. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中該等處理步驟包含至少一個以下步驟：

a) 將混合物脫水以獲得經脫水之混合物；

b) 混合或混配經脫水之混合物以獲得經混配之混合物；

c) 研磨經混配之混合物以獲得經研磨之混合物；

d) 將經研磨之混合物造粒或混合；

e) 在該造粒或混合後將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；及

f) 視情況將經壓塊之混合物打散並混合。

38. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中偶合劑剛好在步驟a)至f)中之一或多者之前及/或期間引入。

39. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中含氧化矽填充劑為經氧化矽處理之碳黑、經氧化矽塗佈之碳黑、沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽或其任何組合。

40. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中彈性體乳膠為天然橡膠乳膠、合成橡膠乳膠或其組合。

41. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑包含抗氧化劑。

42. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含自凝聚物反應器排出彈性體複合物之實質上連續流。

43. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑為抗氧化劑。

44. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中其他添加劑係在一或多個後處理步驟中引入。

45. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，該方法進一步包含乾混彈性體複合物與其他彈性體以形成彈性體複合物摻合物。

46. 一種彈性體複合物，其係藉由如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法形成。

47. 一種固化彈性體複合物，其包含至少一種彈性體、至少一種經矽處理之碳黑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，其中該彈性體為天然橡膠，且該經矽處理之碳黑之存在量為約40至60 phr，且其中在60℃下量測之固化彈性體複合物之tan δ小於0.130。

48. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之固化彈性體，其中該至少一種其他添加劑包含至少一種抗氧化劑。

49. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之固化彈性體複合物，其中該經矽處理之碳黑以該經矽處理之碳黑之重量計含有50重量%或50重量%以下氧化矽。

50. 一種固化彈性體複合物，其包含至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，其中該彈性體為天然橡膠，且該含氧化矽填充劑之存在量為約40至90 phr，且其中該固化彈性體複合物之T300/T100:tan δ(在60℃下量測之tan δ)比率為47至70。

51. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之固化彈性體複合物，其中該至少一種其他添加劑包含至少一種抗氧化劑。

52. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之固化彈性體複合物，其中該含氧化矽填充劑以該含氧化矽填充劑之重量計含有50重量%或50重量%以下氧化矽。

53. 一種彈性體複合物，其包含至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，且該含氧化矽微粒填充劑之存在量為約10至90 phr，且其中該彈性體複合物在製造時之游離抗氧化劑含量以該彈性體複合物中所存在之抗氧化劑的質量計為至少70%。

54. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之彈性體，其中

該至少一種其他添加劑包含至少一種抗氧化劑。

55. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之固化彈性體複合物，其中該含氧化矽填充劑以該含氧化矽填充劑之重量計含有50重量%或50重量%以下氧化矽。

56. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中後處理步驟包含至少輥式研磨彈性體複合物。

57. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中輥式研磨係進行足以向彈性體複合物提供至少約0.7 MJ/kg比能的時間。

58. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中後處理步驟包含至少輥式研磨彈性體複合物。

59. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中輥式研磨係進行足以向彈性體複合物提供至少約0.7 MJ/kg比能的時間。

60. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中後處理步驟包含至少輥式研磨彈性體複合物。

61. 如任何先前或以下實施例/特徵/態樣之方法，其中輥式研磨係進行足以向彈性體複合物提供至少約0.7 MJ/kg比能的時間。

本發明可包括如於本文任何語句及/或段落中所闡述之上文及/或下文中之此等不同特徵或實施例的任何組合。本文所揭示之特徵之任何組合均被視為本發明之一部分，且不意欲對可組合特徵加以限制。

除非另外規定，否則本文中以百分比形式描述之所有材

料比例均為重量百分比。

將藉由以下實例進一步闡明本發明，該等實例意欲本質上僅為例示性的。

實例

實例1至實例14

在以下理論實例(實例1至實例14)中，藉由在凝聚物反應器之混合區中用含氧化矽填充劑漿料(亦即得自Cabot Corporation之ECOBLACK™ CRX-2125填充劑，12重量%)之相對較高速度流(75 m/s)衝擊天然橡膠乳膠流來製造凝聚之濕母體混合物。接著，使用脫水擠壓機(French Oil Mill Machinery Company，Piqua，Ohio)將含有70重量%至85重量%水之凝聚母體混合物糰粒脫水(DW)至約10重量%至20重量%水。在擠壓機中，壓縮母體混合物糰粒，且自該糰粒擠出之水經由擠壓機之開槽桶噴出。將所得脫水凝聚物丟入連續混配機(Farrel Continuous Mixer(FCM)，Farrel Corporation)中，在該連續混配機中加以捏煉及乾燥。離開FCM之所得經捏煉之母體混合物之水分含量為約1重量%至2重量%。進一步捏煉經捏煉之母體混合物，且在開放式研磨機上冷卻以形成經乾燥之彈性體複合物。在各實例中，以約2.0%填充劑重量之濃度添加偶合劑雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物(TESPT，Si-69，可獲自Evonik Industries，Essen，Germany)(「Si-69」)，且以約1.0%橡膠重量(phr)之濃度添加抗氧化劑N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺(6PPD，Flexsys，St. Louis，MO)

(「6PPD」，除實例1、實例1a、實例12a及比較實例B以外之所有實例)或2,2,4-三甲基-1,2-二氫醌(TMQ；實例12a及比較實例B：Agerite Resin D，R.T. Vanderbilt；實例1及實例1a：Aquanox TMQ分散液，Aquaspersions)。下表3中提供對於各實例此兩種化學物質在製程中之添加位置(位置及次序)。在表3中，「Banbury」表示在經捏煉母體混合物自輥式研磨機中出現後約24小時，使用Banbury混合機以1.0%橡膠重量(phr)之濃度將抗氧化劑與經乾燥彈性體複合物混合。混合時間為約1分鐘。在各實例之一種型式中，在輥式研磨機上之滯留時間為使複合物經歷約0.7 MJ/kg比能之時間。在另一型式中，滯留時間加倍以使比能為約1.4 MJ/kg。

將經乾燥之彈性體複合物混配並硫化以為機械測試作準備。在Banbury混合機中使用以下表1中所提供之配方及以下表2中所提供之混配程序來混合經乾燥之彈性體複合物。在設定於150℃之經加熱壓機中進行硫化，持續由習知橡膠流變儀所確定之時間(亦即T90+10% T90，其中T90為達成90%硫化之時間)。

以下表3闡述預測之橡膠效能測試結果。根據ASTM標準D-412量測硫化樣品之張應力(T300及T100)。使用0.01%至60%之動態應變掃描在10 Hz及60℃下測定動態機械性質。Tan δ_{max}取此應變範圍內之最大tan δ值。『+』表示T300/T100比率顯著高於比較實例A及/或tan δ_{max}顯著低於該比較實例，且T300/T100:tan δ_{max}之比率高於該比較實

例。表3中之『++』表示相同性質之較大改良，且『+++』表示性質之最大改良。

實例15

藉由用含氧化矽填充劑漿料(亦即，得自Cabot Corporation之ECOBLACK™ CRX-2125填充劑，12重量%)之相對較高速度流(75 m/s)衝擊天然橡膠乳膠流來製造濕母體混合物。接著，使用脫水擠壓機(French Oil Mill Machinery Company，Piqua，Ohio)將含有約80重量%水之凝聚母體混合物糰粒脫水(DW)至約15重量%水。在擠壓機中，壓縮母體混合物糰粒，且自該糰粒擠出之水經由擠壓機之開槽桶噴出。將所得脫水凝聚物丟入連續混配機(Farrel Continuous Mixer(FCM)，Farrel Corporation)中以便捏煉及乾燥。以使得在所得經捏煉母體混合物中之所得濃度為1.0 phr之速率向FCM中添加抗氧化劑6PPD。離開FCM之經捏煉母體混合物之水分含量為約1%至2%。進一步捏煉經捏煉之母體混合物，並在開放式研磨機上冷卻，持續足以向母體混合物提供約0.7 MJ/kg比能之時間，以便形成經乾燥之彈性體複合物。將經乾燥之彈性體複合物冷卻並儲存於環境溫度下。在Banbury混合機中使用與表1中相同之配方，但以2重量%填充劑之濃度添加偶合劑Si-69，且亦添加2.5 phr Calight RPO油(R.E. Carroll, Inc.，Trenton，NJ)來混配經乾燥之彈性體複合物。按照表2中所提供之混配程序。在設定於150℃之經加熱壓機中進行硫化，持續由習知橡膠流變儀所確定之時間(亦即T90+10% T90，其中

T90為達成90%硫化之時間)。橡膠效能測試結果提供於表4中。

實例16

藉由在凝聚物反應器之混合區中用含氧化矽填充劑漿料(亦即，得自Cabot Corporation之ECOBLACK™ CRX-2125填充劑，濃度為12重量%)之相對較高速度流(75 m/s)衝擊天然橡膠乳膠流來製造濕母體混合物。接著，使用脫水擠壓機(French Oil Mill Machinery Company，Piqua，Ohio)將含有約80重量%水之凝聚母體混合物糰粒脫水(DW)至約15重量%水。在擠壓機中，壓縮母體混合物糰粒，且自該糰粒擠出之水經由擠壓機之開槽桶噴出。將所得脫水凝聚物丟入捏煉及乾燥用連續混配機(Farrel Continuous Mixer(FCM)，Farrel Corporation)中。以使得所得經捏煉母體混合物中之濃度為約2%填充劑重量之速率向FCM中添加偶合劑Si-69。離開FCM之經捏煉母體混合物之水分含量為約1%至2%。進一步捏煉經捏煉之母體混合物，並在開放式研磨機上冷卻，持續足以向母體混合物提供約1.4 MJ/kg比能之時間，以便形成經乾燥之彈性體複合物。將經乾燥之彈性體複合物冷卻並儲存於環境溫度下。在經捏煉母體混合物自輥式研磨機中出現後約24小時，使用Banbury混合機以1.0%橡膠重量(phr)之濃度將抗氧化劑6PPD與經乾燥彈性體複合物混合。混合時間為約1分鐘。在Banbury混合機中使用表1中所提供之配方，但添加2.5 phr Calight RPO油(R.E. Carroll, Inc.，Trenton，NJ)以及其

他添加劑，且使用表2中提供之混配程序來混配所得母體混合物。在設定於150℃之經加熱壓機中進行硫化，持續由習知橡膠流變儀所確定之時間(亦即T90+10% T90，其中T90為達成90%硫化之時間)。橡膠效能測試結果提供於表4中。

表 1

成分	重量份數
母體混合物	足以提供100份橡膠
6PPD(抗氧化劑)	0.5
ZnO	5.0
硬脂酸	3.0
Agerite樹脂D	1.5
改良型耐光劑(Sunproof Improved)	1.5
TBBS	1.4
硫	1.2

表 2

	階段1	階段2
填充因子	0.75	0.65
轉子速度	70 rpm	60 rpm
衝壓壓力	2.8巴	2.8巴
冷卻水溫	50℃	50℃
混合順序	0時刻-添加母體混合物 0.5分鐘-添加少量物質 2分鐘-傾倒	0時刻-添加階段1之產物及固化劑 1分鐘-傾倒
開放式研磨機	4次橫切及2次前後向滾動(end roll)	4次橫切及2次前後向滾動；切薄片至所需厚度以供測試

表 3

實例編號	Si-69添加位置	6-PPD添加位置	在0.7 MJ/kg輥式研磨能下之橡膠效能	在1.4 MJ/kg輥式研磨能下之橡膠效能
1*	漿料	漿料	+	++
1a* (比較)	漿料	漿料		
2	漿料	乳膠	++	+++

實例編號	Si-69添加位置	6-PPD添加位置	在0.7 MJ/kg輥式研磨能下之橡膠效能	在1.4 MJ/kg輥式研磨能下之橡膠效能
3	漿料	FCM	++	+++
4	漿料	輥式研磨機	++	+++
5	漿料	Banbury	++	+++
6	混合區塊	混合區塊	+	++
7	混合區塊	FCM	++	+++
8	混合區塊	輥式研磨機	++	+++
9	混合區塊	Banbury	++	+++
10	FCM	FCM	+	++
11	FCM	輥式研磨機	++	+++
12	FCM	Banbury	++	+++
12a	FCM	Banbury	++	+++
13	輥式研磨機	輥式研磨機	+	++
14	輥式研磨機	Banbury	++	+++
比較實例A	混配期間	FCM	N/A	N/A
比較實例B	混配期間	FCM	N/A	N/A

*實例1為同時在漿料中添加Si-69與Aquanox TMQ分散液，且實例1a為依序添加-首先在漿料中添加Aquanox TMQ分散液，接著添加Si-69。

表4

	實例16	實例15 (比較)
T100(MPa)	2.63	2.59
T300(MPa)	17.04	15.62
T300/T100	6.48	6.03
Tan δ_{max}	0.097	0.130

實例17-6PPD於微粒填充劑上之吸附

製備75 g經矽處理之碳黑(ECOBLACK CRX2125填充劑，Cabot Corporation)、200 g水及500 g乙醇之混合物並在室溫下攪拌。用氫氧化銨溶液將pH值調節至9.4，接著向混合物中添加1.86 g雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物

(TESPT，Si-69，可獲自Evonik Industries，Essen，Germany)。將混合物加熱至60℃，在60℃下攪拌30分鐘，並冷卻。用旋轉蒸發器乾燥一半材料(「CRX2125/Si69」)。過濾其餘部分，用乙醇洗滌3次，並乾燥(「CRX2125/Si69洗滌」)。

量測以下4種材料之N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺(6PPD，Flexsys，St. Louis，MO)吸附：N234碳黑(Vulcan 7H碳黑，Cabot Corporation)、兩種上述經Si-69處理之矽處理之碳黑及未經Si-69處理之經CRX 2125矽處理之碳黑。用2 g填充劑、10 g角鯊烯(Sigma Aldrich)及不同量之6PPD製備樣品。對於N234碳黑，用0.02 g、0.05 g及0.10 g 6PPD製備樣品。對於經矽處理之碳黑，用0.01 g、0.02 g、0.05 g及0.10 g 6PPD製備樣品。在室溫下震盪樣品隔夜，接著離心。藉由核磁共振光譜法(NMR)分析上清液之6PPD含量。6PPD吸附量(「A」)/填充劑量(以重量百分比形式提供)為：

$$A=(100X_o-X)*(W_s+Y)/W_f$$

其中Ws為角鯊烯重量；

W_f為填充劑重量；

X_o為樣品中之6PPD總重量相對於樣品中角鯊烯重量與6PPD總重量之總和的比率；

X為上清液中6PPD之量，以重量百分比表示；且

Y為樣品中6PPD之總重量。

在圖4中相對於上清液中總6PPD(呈6PPD與角鯊烯之重

量百分比形式)繪製上清液中6PPD相對於上清液中6PPD與角鯊烯總量之重量百分比(亦即游離6PPD)。在圖4中，□為N234碳黑(亦即VULCAN 7H)，◊為僅含抗氧化劑之經矽改質之碳黑(亦即含6PPD之CRX 2125填充劑)，X為以偶合劑預處理之經矽改質之碳黑(亦即以Si 69預處理之CRX 2125填充劑)，且Δ為以偶合劑預處理且經洗滌之經矽改質之碳黑(亦即以Si 69預處理且經洗滌之CRX 2125填充劑)。

結果顯示，與相等碳黑表面相比，抗氧化劑分子對含氧化矽填充劑具有強得多的親和力。針對V7H碳黑(N234)所示之曲線在填充劑中最高，表明最少量抗氧化劑附著至填充劑，因此最大值仍在角鯊烯聚合物相中。其表明就經矽處理之碳黑或經Si-69偶合劑處理之經矽處理之碳黑而言，抗氧化劑對碳黑之親和力最弱。抗氧化劑顯示對未經處理之經矽處理之碳黑粒子的最強親和力。其表明抗氧化劑可佔據填充劑表面上之活性氧化矽位點，並仍鍵結至填充劑，而非存在於聚合物相中以捕獲自由基。根據此等發現，因為在填充劑表面上之氧化矽位點與抗氧化劑競爭會減少附著於填充劑表面之偶合劑之量，而偶合劑為填充劑上之氧化矽位點與聚合物強相互作用所必需，所以併有該等含氧化矽填充劑之彈性體複合物將存在其他缺點。

實例18-抗氧化劑(6PPD)於微粒狀氧化矽填充劑上之吸附

製備75 g沈澱氧化矽(ZEOSIL 1165填充劑，Rhodia Silica)、200 g水及500 g乙醇之混合物並在室溫下攪拌。用氫氧化銨溶液將pH值調節至9.4，接著向混合物中添加6

g雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物(TESPT，Si-69，可獲自Evonik Industries，Essen，Germany)。將混合物加熱至60℃，在60℃下攪拌隔夜，並冷卻。用旋轉蒸發器乾燥一半材料(「氧化矽/Si69」)。過濾其餘部分，用乙醇洗滌3次，並乾燥(氧化矽/Si69洗滌」)。

量測以下4種材料之N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺(6PPD，Flexsys，St. Louis，MO)吸附：未經處理之氧化矽(A)、兩種上述經Si-69處理之氧化矽(B-經旋轉蒸發，C-經過濾及洗滌)，及N234碳黑(Vulcan 7H碳黑，Cabot Corporation)與3種上述氧化矽(分別為D、E及F)之50/50(以質量計)混合物。用2 g填充劑、10 g角鯊烯(Sigma Aldrich)及0.01 g、0.02 g、0.05 g或0.10 g 6PPD製備樣品。在室溫下震盪樣品隔夜，接著離心。藉由核磁共振光譜法(NMR)分析上清液之6PPD含量。6PPD吸附量/填充劑量(以重量百分比形式提供)係如實例17中所述。

在圖5中相對於上清液中總6PPD(呈6PPD與角鯊烯之重量百分比形式)繪製上清液中6PPD相對於上清液中6PPD與角鯊烯總量之重量百分比(亦即游離6PPD)(A-菱形；B-方形；C-三角形；D-X；E-米；F-圓形)。結果與實例17中關於經氧化矽處理之碳黑的結果一致。與氧化矽/碳黑混合物相比，在純氧化矽樣品之情況下吸附於填充劑上之6PPD之量較高(亦即較低游離6PPD)，與以下觀察結果一致：與經氧化矽處理之碳黑相比，較少抗氧化劑吸附於碳黑上。此外，抗氧化劑對未經處理之氧化矽(無論與碳黑

混合或單獨時)顯示最強親和力。結果顯示，對於經氧化矽處理之碳黑以及氧化矽與碳黑之混合物，在使含氧化矽填充劑與抗氧化劑接觸之前使其與偶合劑接觸均可藉由改良複合物中與氧化矽結合之偶合劑比例及聚合物相中之游離抗氧化劑比例來改良氧化矽與聚合物之間的相互作用。

實例19至實例32

在以下理論實例(實例19至實例32)中，藉由在凝聚物反應器之混合區中用氧化矽填充劑漿料(亦即沈澱氧化矽-ZEOSIL 1165填充劑，Rhodia Silica，12重量%)之相對較高速度流(75 m/s)衝擊天然橡膠乳膠流來製造凝聚之濕母體混合物。亦將10%乙酸(以體積計)流以足以使凝聚之母體混合物糰粒具有約4之pH值的速率抽入混合區中。接著，使用脫水擠壓機(French Oil Mill Machinery Company，Piqua，Ohio)將含有70重量%至85重量%水之凝聚母體混合物糰粒脫水(DW)至約10重量%至20重量%水。在擠壓機中，壓縮母體混合物糰粒，且自該糰粒擠出之水經由擠壓機之開槽桶噴出。將所得脫水凝聚物丟入連續混配機(Farrel Continuous Mixer(FCM)，Farrel Corporation)中，在該連續混配機中加以捏煉及乾燥。離開FCM之所得經捏煉母體混合物之水分含量為約1重量%至2重量%。進一步捏煉經捏煉之母體混合物，且在開放式研磨機上冷卻以形成經乾燥之彈性體複合物。在各實例中，以約2.0%填充劑重量之濃度添加偶合劑雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物(TESPT，Si-69，可獲自Evonik Industries，Essen，Germany)

(「Si-69」)，且除了如所示，以約1.0%橡膠重量(phr)之濃度添加抗氧化劑N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺(6PPD，Flexsys，St. Louis，MO)(「6PPD」)。對於實例30a，使用得自Aquaspersions(Halifax，UK)之Aquanox TMQ分散液，濃度為約1.0 phr TMQ。以下表5中提供對於各實例此兩種化學物質在製程中之添加位置(位置及次序)。在表5中，「Banbury」表示在經捏煉母體混合物自輥式研磨機中出現後約24小時，使用Banbury混合機以1.0%橡膠重量(phr)之濃度將抗氧化劑與經乾燥彈性體複合物混合。混合時間為約1分鐘。在各實例之一種型式中，在輥式研磨機上之滯留時間為使複合物經歷約0.7 MJ/kg比能之時間。在另一型式中，滯留時間加倍以使比能為約1.4 MJ/kg。

混配及硫化經乾燥之彈性體複合物以為機械測試作準備。在Banbury混合機中使用以上表1中所提供之配方及以上表2中所提供之混配程序來混合經乾燥之彈性體複合物。在設定於150℃之經加熱壓機中進行硫化，持續由習知橡膠流變儀所確定之時間(亦即T90+10% T90，其中T90為達成90%硫化之時間)。

以下表5中闡述預測之橡膠效能測試結果。根據ASTM標準D-412量測硫化樣品之張應力(T300及T100)。使用0.01%至60%之動態應變掃描在10 Hz及60℃下測定動態機械性質。Tan δ_{max}取此應變範圍內之最大tan δ值。『+』表示T300/T100比率顯著高於與比較實例A相同但使用氧化矽之

理論比較實例，及/或tan δ_{max}顯著低於此比較實例，且T300/T100:tan δ_{max}之比率高於該比較實例。表5中之『++』表示相同性質之較大改良，且『+++』表示性質之最大改良。

表5

實例編號	Si-69添加位置	6-PPD添加位置	在0.7 MJ/kg輥式研磨能下之橡膠效能	在1.4 MJ/kg輥式研磨能下之橡膠效能
19*	漿料	漿料	+	++
19a* (比較)	漿料	漿料		
20	漿料	乳膠	++	+++
21	漿料	FCM	++	+++
22	漿料	輥式研磨機	++	+++
23	漿料	Banbury	++	+++
24	混合區塊	混合區塊	+	++
25	混合區塊	FCM	++	+++
26	混合區塊	輥式研磨機	++	+++
27	混合區塊	Banbury	++	+++
28	FCM	FCM	+	++
29	FCM	輥式研磨機	++	+++
30	FCM	Banbury	++	+++
30a	FCM	Banbury	++	+++
31	輥式研磨機	輥式研磨機	+	++
32	輥式研磨機	Banbury	++	+++

*實例19為在漿料中同時添加Si-69與Aquanox TQM分散液，且實例19a為依序添加-首先在漿料中添加Aquanox TQM分散液，接著添加Si-69；在兩種情況下，抗氧化劑之最終濃度均為約1 phr。

實例33至實例45

在以下實例(實例34至實例43)中，藉由在凝聚物反應器

之混合區中用含氧化矽填充劑漿料(亦即得自Cabot Corporation之ECOBLACK™ CRX-2125填充劑)之相對較高速度流(75 m/s)衝擊天然橡膠乳膠流來製造凝聚之濕母體混合物。接著，使用脫水擠壓機(French Oil Mill Machinery Company，Piqua，Ohio)將含有70重量%至85重量%水之凝聚母體混合物糰粒脫水(DW)至約10重量%至20重量%水。在擠壓機中，壓縮母體混合物糰粒，且自該糰粒擠出之水經由擠壓機之開槽桶噴出。將所得脫水凝聚物丟入連續混配機(Farrel Continuous Mixer(FCM)，Farrel Corporation)中，在該連續混配機中加以捏煉及乾燥。離開FCM之所得經捏煉母體混合物之水分含量為約1重量%至2重量%。進一步捏煉經捏煉之母體混合物，且在開放式研磨機上冷卻以形成經乾燥之彈性體複合物。以約2.0%填充劑重量之濃度添加偶合劑雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物(TESPT，Si-69，可獲自Evonik Industries，Essen，Germany)(「Si-69」)，且以所示濃度(以橡膠重量(phr)計)添加抗氧化劑N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺(6PPD，Flexsys，St. Louis，MO)(「6PPD」)。以下表7中提供對於各實例此兩種化學物質在製程中之添加位置(位置及次序)。在表7中，「Banbury」表示在經捏煉母體混合物自輥式研磨機中出現後約24小時，使用Banbury混合機以1.0%橡膠重量(phr)之濃度將抗氧化劑與經乾燥彈性體複合物混合。混合時間為約1分鐘。在實例33至實例38及實例41至實例44中，在輥式研磨機上之滯留時間為使複合物經歷約0.7 MJ/kg比能

之時間。在實例39及實例40中，滯留時間加倍以使比能為約1.4 MJ/kg。

表7中之實例33為比較實例，其中在濕式母體混合物製程期間不添加偶合劑。確切言之，在混配階段期間添加偶合劑，如表7中所示。實例44及實例45亦為比較實例，其中使用乾混母體混合物(亦即凝聚天然橡膠與乾填充劑之混合物)替代濕母體混合物。就偶合劑、橡膠及抗氧化劑而言，實例44及實例45使用與表1中相同之成分，但混合物為乾混合物且所存在之填充劑為51 phr。混合及混配程序闡述於以下表6中。

表6

	階段1	階段2	階段3
填充因子	0.75	0.75	0.65
轉子速度	80 rpm	80 rpm	60 rpm
衝壓壓力	2.8巴	2.8巴	2.8巴
冷卻水溫	50℃	50℃	50℃
混合順序	0時刻-添加橡膠 0.5分鐘-添加2/3填充劑且添加Si-69 1分鐘-添加其餘填充劑 150℃-傾倒	0時刻-添加階段1之產物 0.5分鐘-添加少量物質 2分鐘-傾倒	0時刻-添加階段2之產物及固化劑 1分鐘-傾倒
開放式研磨機	4次橫切及2次前後向滾動	4次橫切及2次前後向滾動	4次橫切及2次前後向滾動；切薄片至所需厚度以供測試

混配及硫化經乾燥之彈性體複合物以為機械測試作準備。在Banbury混合機中使用表1中所提供之配方及表2中所提供之混配程序來混合實例33至實例43之經乾燥彈性體複合物。混配時使用實例44及實例45之乾混複合物。在設

定於150℃之經加熱壓機中進行硫化，持續由習知橡膠流變儀所確定之時間(亦即T90+10% T90，其中T90為達成90%硫化之時間)。

以下表7中闡述橡膠效能測試結果。根據ASTM標準D-412量測硫化樣品之張應力(T300及T100)。使用0.01%至60%之動態應變掃描在10 Hz及60℃下測定動態機械性質。Tan δ_{max}取此應變範圍內之最大tan δ值。

表 7

實例	33*	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44*	45*
在濕式母體混合物期間添加Si69	無	FCM	FCM	FCM	FCM	FCM	FCM	FCM	漿料	漿料	漿料	n/a	n/a
在濕式母體混合物期間添加6-PPD	FCM	Banbury	無	Banbury	Banbury	Banbury	無	FCM	Banbury	無	Banbury	n/a	n/a
在濕式母體混合物期間添加6-PPD(phr)	1	1	0	1	2	1	0	1	1	0	1	n/a	n/a
在混配期間添加6-PPD	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	1.5	0.5	n/a	n/a
在混配期間添加Si69(填充劑份數%)	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	n/a	n/a
混合說明	濕母體混合物無Si69	濕母體混合物 Si69於FCM中							濕母體混合物 Si69於漿料中			乾混合物	
其他說明	在混配期間添加Si69					額外輥式研磨	額外輥式研磨						
100% mod.(MPa)	3.06	2.75	2.75	2.71	2.78	3.01	2.58	2.85	2.89	2.94	3.11	3.05	3.4
300% mod.(MPa)	18.02	16.59	17.05	16.23	16.97	18.72	16.62	17.2	17.72	17.57	18.27	16.29	17.36
M300/M100	5.89	6.03	6.20	5.99	6.10	6.22	6.44	6.04	6.13	5.98	5.87	5.34	5.11
回彈(%)	60.5	61.6	62.6	61.0	60.8	63.2	62.8	62.9	60.4	61.6	61.2	59.2	58.1
最大tan δ，60℃	0.140	0.131	0.128	0.131	0.134	0.109	0.122	0.118	0.141	0.136	0.124	0.126	0.126
得自TGA之Ecoblack裝載量(phr)	51.9	50.0	50.0	50.0	51.0	50.9	50.9	49.4	52.7	52.7	52.7	51.4	52.2

*比較實例

申請者特別將所有引用之參考文獻之全部內容均併入本發明中。此外，在量、濃度或其他值或參數以範圍、較佳範圍或較佳上限值與較佳下限值之清單的形式提供時，應理解此係特定揭示由任一對的任一範圍上限或較佳上限值及任一範圍下限或較佳下限值所形成之所有範圍，而不論範圍是否為分別揭示。當本文引用數值範圍時，除非另外陳述，否則該範圍意欲包括其端點及該範圍內之所有整數及分數。不希望本發明之範疇受限於界定範圍時所引用之特定值。

根據考慮本說明書及實踐本文所揭示之本發明，熟習此項技術者將顯而易知本發明之其他實施例。意欲將本說明書及實例僅視為例示性的，而本發明之真實範疇及精神係由以下申請專利範圍及其相等物來指示。

【圖式簡單說明】

圖1為說明可用於本發明製程之製程步驟的示意性流程圖。

圖1a為用於製備本發明之彈性體母體混合物之裝置之一實例的示意圖。

圖2為說明用於製備本發明之彈性體母體混合物之裝置及方法之一實例的示意性流程圖。

圖3為圖2之母體混合物生產線之一替代實施例之一部分的示意性流程圖，其以截面展示圖2之連續混配機。

圖4為描繪經矽處理之碳黑或碳黑與偶合劑及抗氧化添加劑之模型相互作用之圖。

圖5為描繪氧化矽填充劑與偶合劑及抗氧化添加劑之模型相互作用的圖。

【主要元件符號說明】

14	凝聚物反應器
40	脫水擠壓機
41	輸送機或簡單重力下落或其他適合裝置
43	流出液流
58	子系統
59	子系統
100	連續混配機
101	輸送構件
102	饋料口
104	處理室
104a	料斗
104b	混合室
105	外殼
106	轉子
108	馬達
109	饋料口
110	齒輪減速機
111	通風口
112	軸承
114	出料孔
116	第一區段

118	第二區段
119	輸送機
120	開放式研磨機
122	輥筒
171	管道
172	管道
800	含氧化矽填充劑漿料(第二流體)
802	含有乳膠之流體(第一流體)
805	分散器或凝聚物反應器
810	脫水區
815	連續混合機/混配機
820	研磨機
825	額外研磨
830	混合機
835	造粒機
840	壓塊機
850	其他混合機
900	凝聚物反應器
901	混合區
902	漿料頭
903	乳膠饋料器
904	饋料器
905	分散器部分

201224016

發明專利說明書

101年1月5日修正

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100133295

※ 申請日：100. 9. 15　　※IPC 分類：C08J 3/21 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

具含氧化矽填充劑之彈性體複合物及其製造方法

ELASTOMER COMPOSITE WITH SILICA-CONTAINING FILLER AND METHODS TO PRODUCE SAME

二、中文發明摘要：

本發明描述一種具含氧化矽填充劑之彈性體複合物以及其製造方法。進而描述用該彈性體複合物及該等方法所達成之優勢。

三、英文發明摘要：

An elastomer composite with silica-containing filler is described, along with methods to make the same. The advantages achieved with the elastomer composite and methods are further described.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造彈性體複合物之方法，其包含：

將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；

在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與該彈性體乳膠形成混合物，向該凝聚物反應器內之該第一流體饋入該第二流體為足夠高能以在該彈性體乳膠與該微粒狀含氧化矽填充劑於該凝聚物反應器中混合時使該彈性體乳膠之至少一部分凝聚；

且進一步包含引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，從而在該含氧化矽填充劑接觸該其他添加劑之前使該微粒狀含氧化矽填充劑接觸該偶合劑。

2. 如請求項1之方法，其中該偶合劑係在將該第二流體饋入該凝聚物反應器之前的任一點引入該第二流體中。

3. 如請求項1之方法，其中該偶合劑係在該凝聚物反應器之前的任一點引入該第二流體中，且該其他添加劑係在該凝聚物反應器之前的任一點引入該第一流體中。

4. 如請求項1之方法，其中該偶合劑係引入凝聚物反應器中之該混合物中。

5. 如請求項1之方法，其中該偶合劑係在該混合物離開該凝聚物反應器之後引入該混合物中。

6. 如請求項1之方法，其進一步包含在該彈性體複合物離開該凝聚物反應器之後進行一或多個處理步驟。

7. 如請求項6之方法，其中該等處理步驟包含至少一個以下步驟：

a) 將該混合物脫水以獲得經脫水之混合物；

b) 混合或混配該經脫水之混合物以獲得經混配之混合物；

c) 研磨該經混配之混合物以獲得經研磨之混合物；

d) 將該經研磨之混合物造粒或混合；

e) 在該造粒或混合後將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；及

f) 視情況將該經壓塊之混合物打散並混合。

8. 如請求項7之方法，其中該偶合劑係僅在該等步驟a)至f)中之一或多者之前及/或期間引入。

9. 如請求項1之方法，其中該含氧化矽填充劑為經氧化矽處理之碳黑、經氧化矽塗佈之碳黑、沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽或其任何組合。

10. 如請求項1之方法，其中該彈性體乳膠為天然橡膠乳膠、合成橡膠乳膠或其組合。

11. 如請求項1之方法，其中該其他添加劑包含抗氧化劑。

12. 如請求項1之方法，其進一步包含自該凝聚物反應器排出該彈性體複合物之實質上連續流。

13. 如請求項1之方法，其中該其他添加劑為抗氧化劑。

14. 如請求項1之方法，其中該其他添加劑係在該一或多個後處理步驟中引入。

15. 如請求項1之方法，其進一步包含乾混該彈性體複合物

與其他彈性體以形成彈性體複合物摻合物。

16. 一種製造彈性體複合物之方法，其包含：

將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；

在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與該彈性體乳膠形成混合物，向該凝聚物反應器內之該第一流體饋入該第二流體為足夠高能以在該彈性體乳膠與該微粒狀含氧化矽填充劑於該凝聚物反應器中混合時使該彈性體乳膠之至少一部分凝聚；

且在該方法中進一步包含引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，其中該偶合劑與該其他添加劑大約同時引入，且其中該彈性體乳膠係以單階段添加方式引入。

17. 如請求項16之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係在將該第二流體饋入該凝聚物反應器之前的任一點引入該第二流體中。

18. 如請求項16之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係在該凝聚物反應器之前的任一點引入該第一流體中。

19. 如請求項16之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係引入該凝聚物反應器中之該混合物中。

20. 如請求項16之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係在該混合物離開該凝聚物反應器之後引入該混合物中。

21. 如請求項16之方法，其進一步包含在該彈性體複合物離

開該凝聚物反應器之後進行一或多個處理步驟。

22. 如請求項21之方法，其中該等處理步驟包含至少一個以下步驟：

a) 將該混合物脫水以獲得經脫水之混合物；

b) 混合或混配該經脫水之混合物以獲得經混配之混合物；

c) 研磨該經混配之混合物以獲得經研磨之混合物；

d) 將該經研磨之混合物造粒或混合；

e) 在該造粒或混合後將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；及

f) 視情況將該經壓塊之混合物打散並混合。

23. 如請求項22之方法，其中該偶合劑係僅在該等步驟a)至f)中之一或多者之前及/或期間引入。

24. 如請求項16之方法，其中該含氧化矽填充劑為經氧化矽處理之碳黑、經氧化矽塗佈之碳黑、沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽或其任何組合。

25. 如請求項16之方法，其中該彈性體乳膠為天然橡膠乳膠、合成橡膠乳膠或其組合。

26. 如請求項16之方法，其中該其他添加劑包含抗氧化劑。

27. 如請求項16之方法，其進一步包含自該凝聚物反應器排出該彈性體複合物之實質上連續流。

28. 如請求項16之方法，其中該其他添加劑為抗氧化劑。

29. 如請求項16之方法，其中該其他添加劑係在該一或多個後處理步驟中引入。

30. 如請求項16之方法，其進一步包含乾混該彈性體複合物與其他彈性體以形成彈性體複合物摻合物。

31. 一種製造彈性體複合物之方法，其包含：

將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋入凝聚物反應器中；

在壓力下將包含微粒狀含氧化矽填充劑之第二流體之連續流饋入該凝聚物反應器中以與該彈性體乳膠形成混合物，向該混合區內之該第一流體饋入該第二流體為足夠高能以在該彈性體乳膠與該微粒狀含氧化矽填充劑於該凝聚物反應器中混合時使該彈性體乳膠之至少一部分凝聚；

且在該方法中進一步包含引入至少一種偶合劑及引入至少一種其他添加劑，其中該偶合劑與該其他添加劑大約同時引入，且其中該彈性體乳膠係以多階段添加方式引入。

32. 如請求項31之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係在將該第二流體饋入該凝聚物反應器之前的任一點引入該第二流體中。

33. 如請求項31之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係在該凝聚物反應器之前的任一點引入該第一流體中。

34. 如請求項31之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係引入該凝聚物反應器中之該混合物中。

35. 如請求項31之方法，其中該偶合劑及其他添加劑係在該混合物離開該凝聚物反應器之後引入該混合物中。

36. 如請求項31之方法，其進一步包含在該彈性體複合物離開該凝聚物反應器之後進行一或多個處理步驟。

37. 如請求項31之方法，其中該等處理步驟包含至少一個以下步驟：

a) 將該混合物脫水以獲得經脫水之混合物；

b) 混合或混配該經脫水之混合物以獲得經混配之混合物；

c) 研磨該經混配之混合物以獲得經研磨之混合物；

d) 將該經研磨之混合物造粒或混合；

e) 在該造粒或混合後將該混合物壓塊以獲得經壓塊之混合物；及

f) 視情況將該經壓塊之混合物打散並混合。

38. 如請求項37之方法，其中該偶合劑係恰在該等步驟a)至f)中之一或多者之前及/或期間引入。

39. 如請求項31之方法，其中該含氧化矽填充劑為經氧化矽處理之碳黑、經氧化矽塗佈之碳黑、沈澱氧化矽、煙霧狀氧化矽或其任何組合。

40. 如請求項31之方法，其中該彈性體乳膠為天然橡膠乳膠、合成橡膠乳膠或其組合。

41. 如請求項31之方法，其中該其他添加劑包含抗氧化劑。

42. 如請求項31之方法，其進一步包含自該凝聚物反應器排出該彈性體複合物之實質上連續流。

43. 如請求項31之方法，其中該其他添加劑為抗氧化劑。

44. 如請求項31之方法，其中該其他添加劑係在該一或多個

後處理步驟中引入。

45. 如請求項31之方法，其進一步包含乾混該彈性體複合物與其他彈性體以形成彈性體複合物摻合物。

46. 一種彈性體複合物，其藉由如請求項1至45中任一項之方法形成。

47. 一種固化彈性體複合物，其包含至少一種彈性體、至少一種經矽處理之碳黑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，其中該彈性體為天然橡膠，且該經矽處理之碳黑之存在量為約40至60 phr，且其中該固化彈性體複合物之tan δ(在60℃下量測)小於0.130。

48. 如請求項47之固化彈性體複合物，其中該至少一種其他添加劑包含至少一種抗氧化劑。

49. 如請求項47之固化彈性體複合物，其中該經矽處理之碳黑以該經矽處理之碳黑之重量計含有50重量%或50重量%以下氧化矽。

50. 一種固化彈性體複合物，其包含至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，其中該彈性體為天然橡膠，且該含氧化矽填充劑之存在量為約40至90 phr，且其中該固化彈性體複合物之T300/T100:tan δ比率(在60℃下量測之tan δ)為47至70。

51. 如請求項50之固化彈性體複合物，其中該至少一種其他添加劑包含至少一種抗氧化劑。

52. 如請求項50之固化彈性體複合物，其中該含氧化矽填充

劑以該含氧化矽填充劑之重量計含有50重量%或50重量%以下氧化矽。

53. 一種彈性體複合物，其包含至少一種彈性體、至少一種含氧化矽微粒填充劑、至少一種偶合劑及至少一種其他添加劑，且該含氧化矽微粒填充劑之存在量為約10至90 phr，且其中該彈性體複合物在製造時之游離抗氧化劑含量以該彈性體複合物中所存在之該抗氧化劑的質量計為至少70%。

54. 如請求項53之彈性體複合物，其中該至少一種其他添加劑包含至少一種抗氧化劑。

55. 如請求項53之彈性體複合物，其中該含氧化矽填充劑以該含氧化矽填充劑之重量計含有50重量%或50重量%以下氧化矽。

56. 如請求項6之方法，其中該等後處理步驟包含至少輥式研磨該彈性體複合物。

57. 如請求項56之方法，其中該輥式研磨係進行足以向該彈性體複合物提供至少約0.7 MJ/kg比能(specific energy)之時間。

58. 如請求項16之方法，其中該等後處理步驟包含至少輥式研磨該彈性體複合物。

59. 如請求項58之方法，其中該輥式研磨係進行足以向該彈性體複合物提供至少約0.7 MJ/kg比能之時間。

60. 如請求項31之方法，其中該等後處理步驟包含至少輥式研磨該彈性體複合物。

61. 如請求項60之方法，其中該輥式研磨係進行足以向該彈性體複合物提供至少約0.7 MJ/kg比能之時間。

八、圖式：

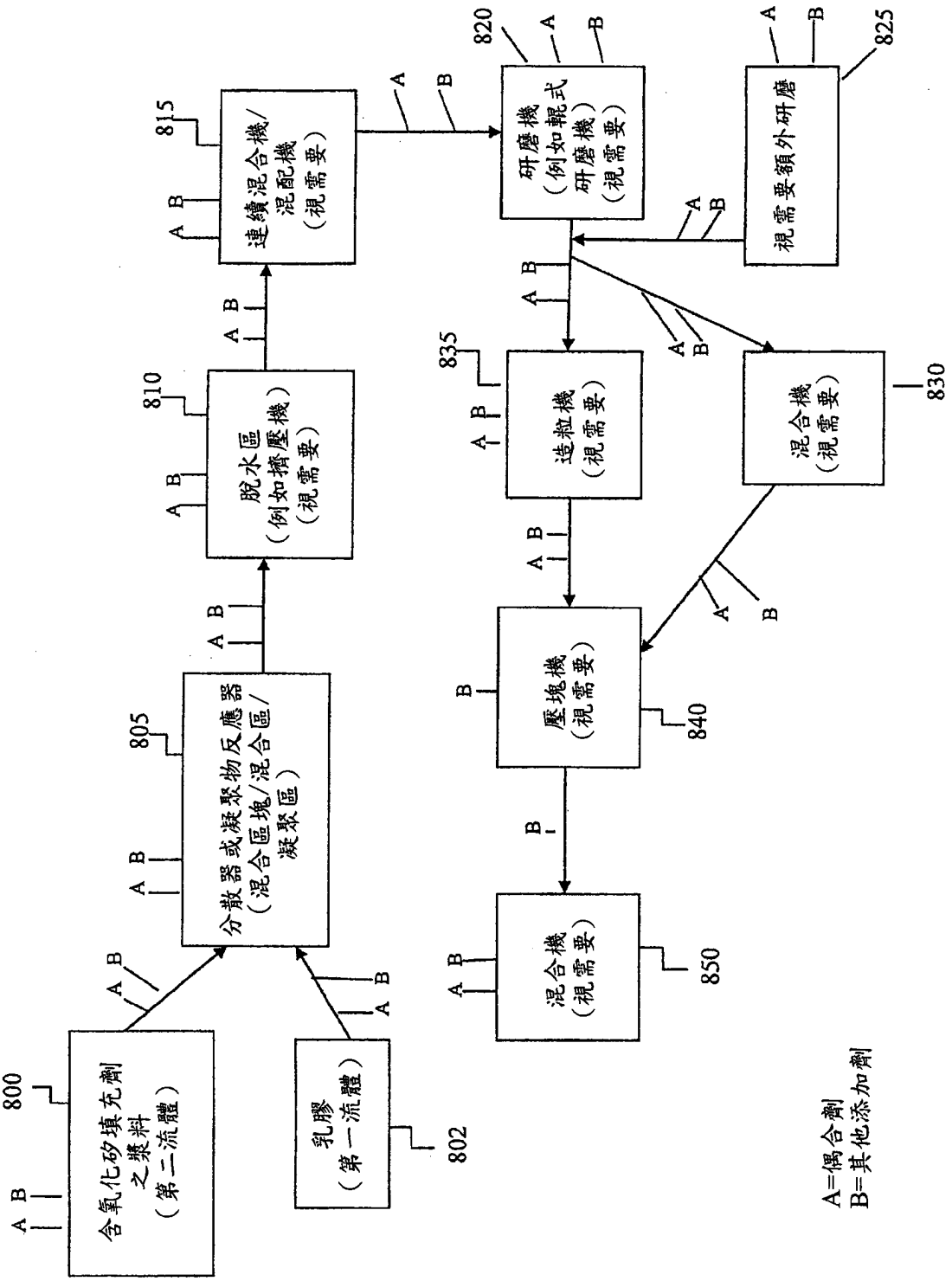

含氧化矽填充劑之漿料（第二流體）
800
乳膠（第一流體）
802
分散器或凝聚物反應器（混合區塊/混合區/凝聚區）
805
脫水區（例如擠壓機）（視需要）
810
連續混合機/混配機（視需要）
815
研磨機（例如輥式研磨機）（視需要）
820
視需要額外研磨
825
混合機（視需要）
830
造粒機（視需要）
835
壓塊機（視需要）
840
混合機（視需要）
850
A=偶合劑
B=其他添加劑

圖1

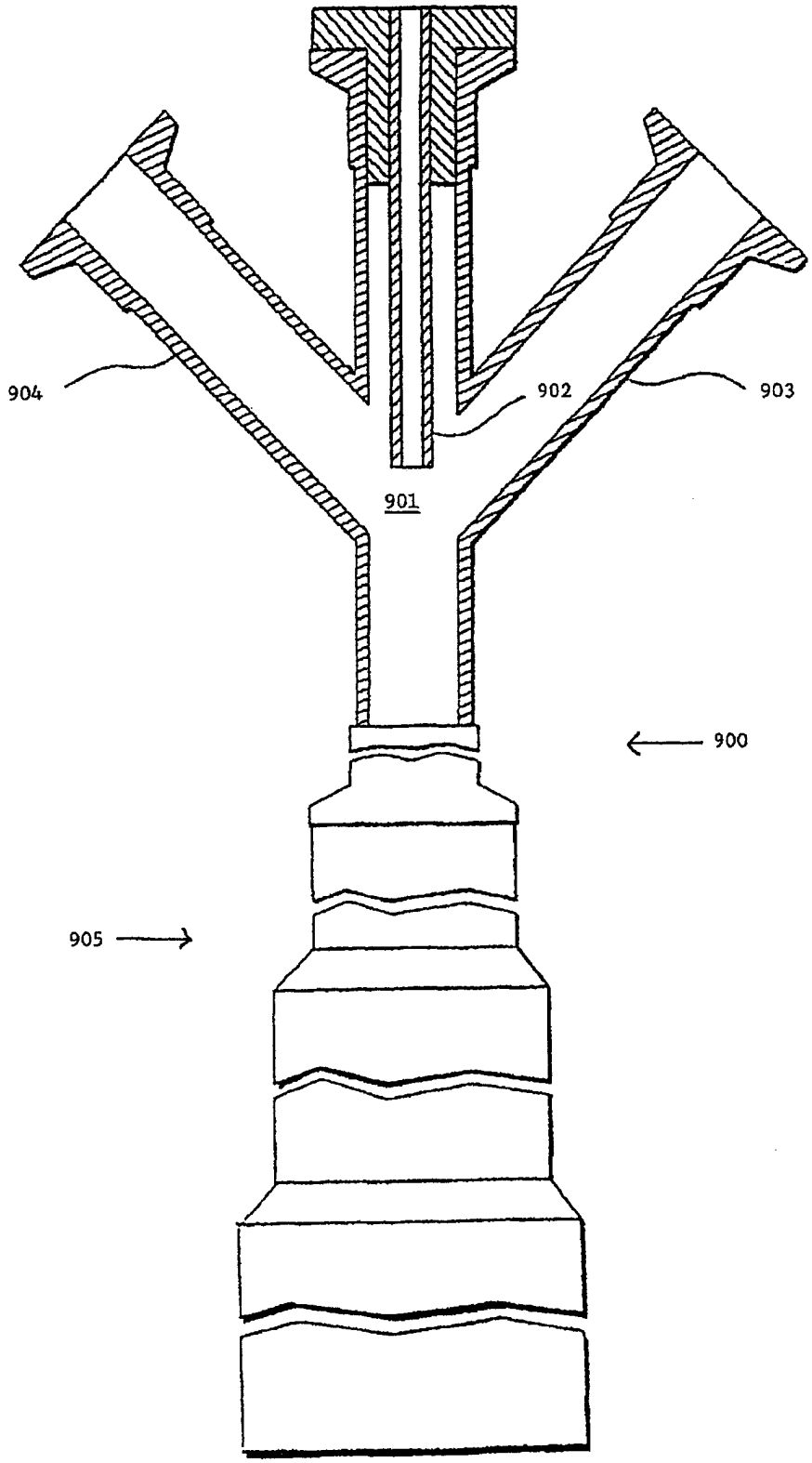


圖1a

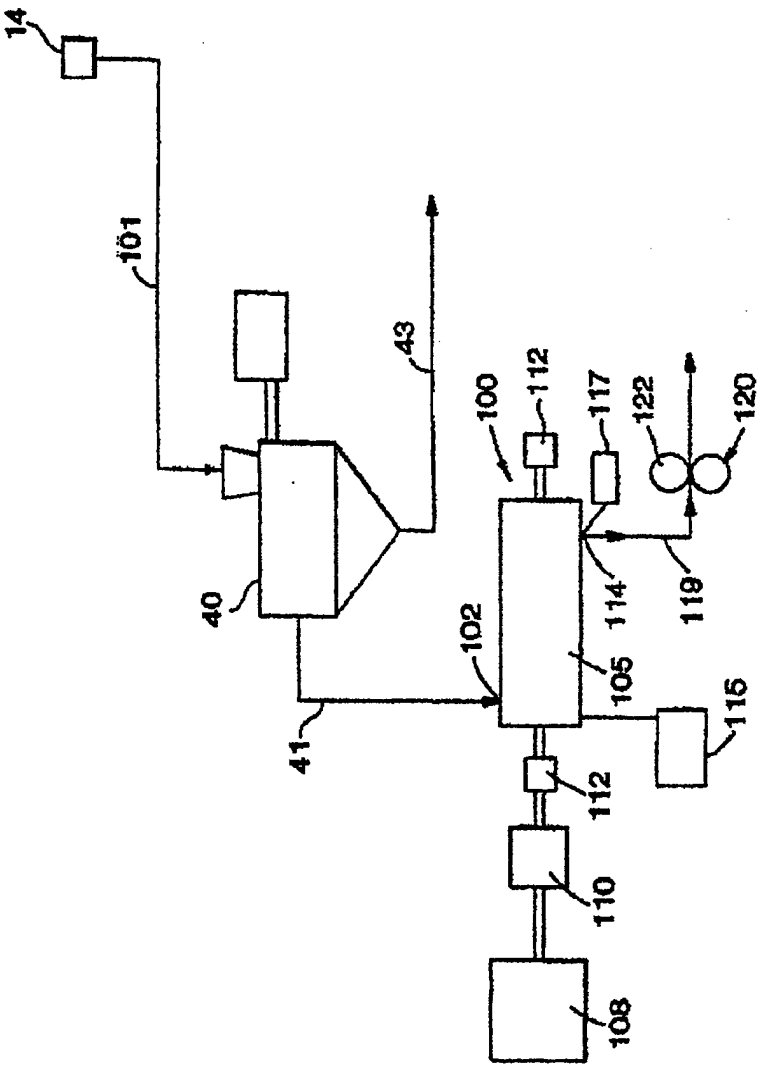

14
101
43
100
112
117
122
120
40
102
114
119
105
41
115
112
110
108

圖 2

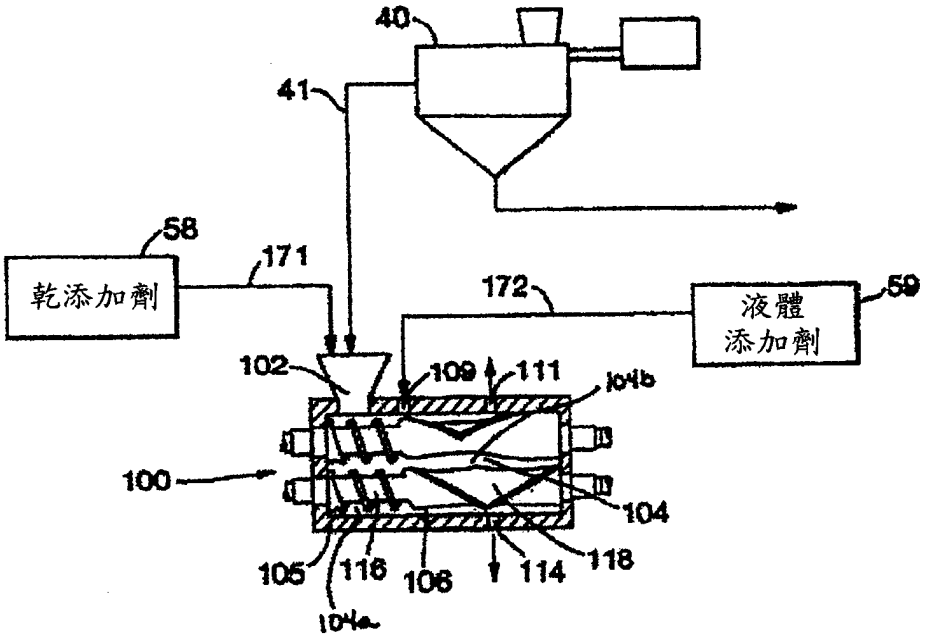

40
41
58
乾添加劑
171
172
液體
添加劑
59
102
109
111
104b
100
104
105
116
106
114
118
104a

圖3

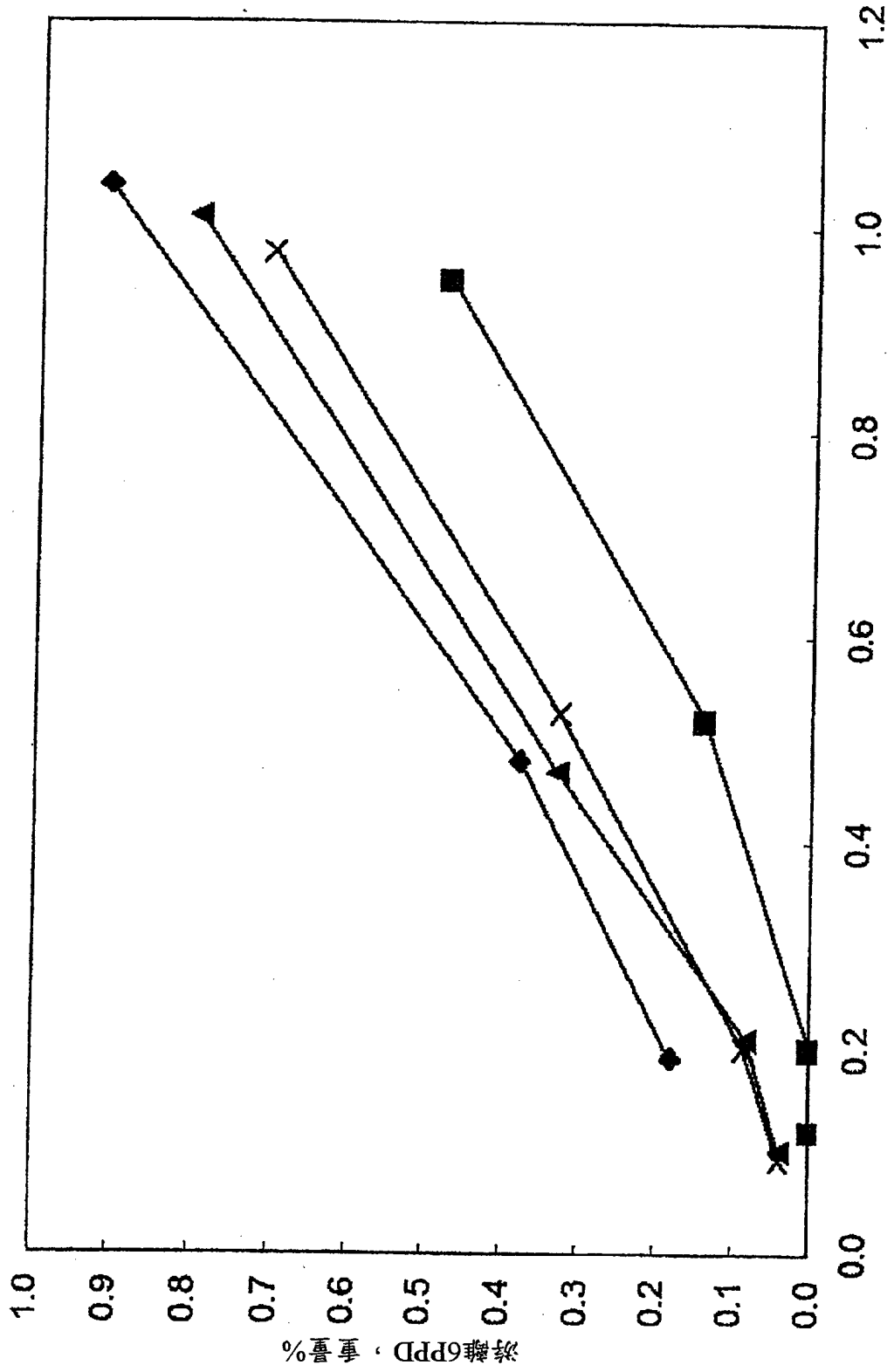

游離6PPD，重量%
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
總6PPD，重量%
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

圖4

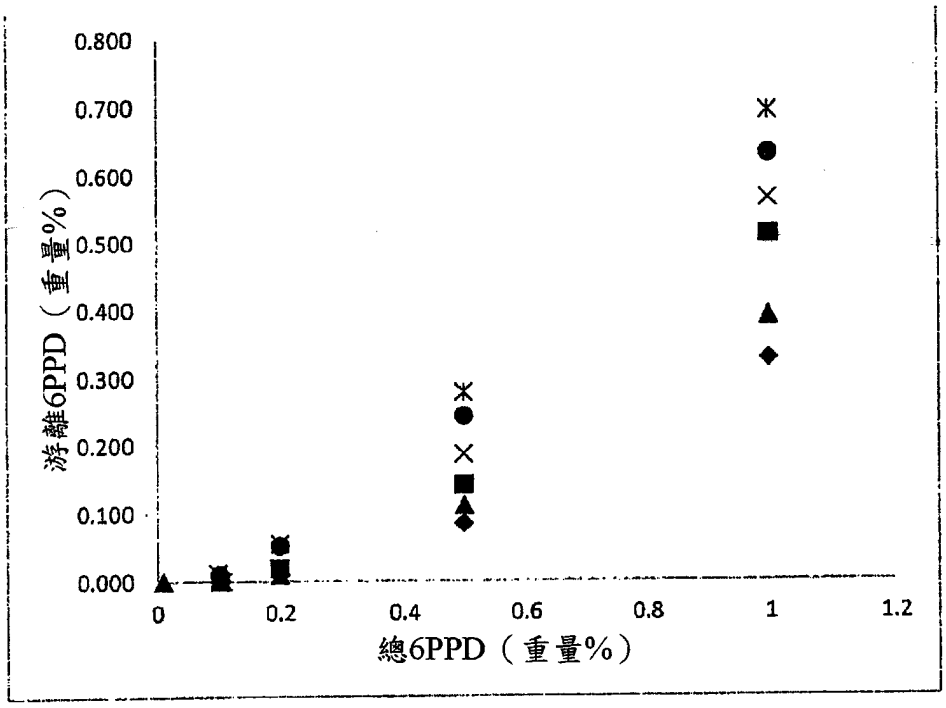

0.800
0.700
0.600
0.500
0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
游離6PPD（重量%）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
總6PPD（重量%）

圖5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 4 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)