



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I516528 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：099131893

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : *C08J3/215 (2006.01)* *C08K3/04 (2006.01)*  
*C08L9/06 (2006.01)* *C08L7/00 (2006.01)*  
*C08J3/24 (2006.01)*

(30)優先權：2009/09/17 美國 61/276,842

(71)申請人：客寶公司 (美國) CABOT CORPORATION (US)  
美國(72)發明人：張軒 ZHANG, XUAN (US)；王庭 WANG, TING (US)；莫瑞司 麥可 D MORRIS,  
MICHAEL D. (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2006/0111475A1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 39 頁

(54)名稱

彈性體複合物混合物及其製造方法及裝置

ELASTOMER COMPOSITE BLENDS, METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING SAME

(57)摘要

本發明揭示一種包括分散於彈性體中之碳黑之濕混合彈性體複合物，該彈性體包含天然橡膠與苯乙烯-丁二烯橡膠之摻合物。當藉助 CTV 方法 1 處理該濕混合彈性體複合物時，該經硫化濕混合彈性體複合物展示 A)具有滿足方程式  $\ln(\text{電阻率}) \geq -0.1(\text{裝載量}) + x$  (其中  $x$  係 14) 之自然對數，或 B) 比具有相同組成且使用比較性 CTV 方法 1 製備之經硫化乾混合彈性體複合物之電阻率至少大 2.9 倍之電阻率。

A wet mix elastomer composite comprising carbon black dispersed in an elastomer including a blend of a natural rubber and styrene-butadiene rubber. When the wet mix elastomer composite is processed with CTV Method 1, the vulcanized wet mix elastomer composite exhibits a resistivity that A) has a natural logarithm satisfying the equation  $\ln(\text{resistivity}) \geq -0.1(\text{loading}) + x$ , where  $x$  is 14, or B) is at least 2.9 times greater than the resistivity of a vulcanized dry mix elastomer composite having the same composition and prepared using Comparative CTV Method 1.

指定代表圖：

符號簡單說明：  
(無元件符號說明)

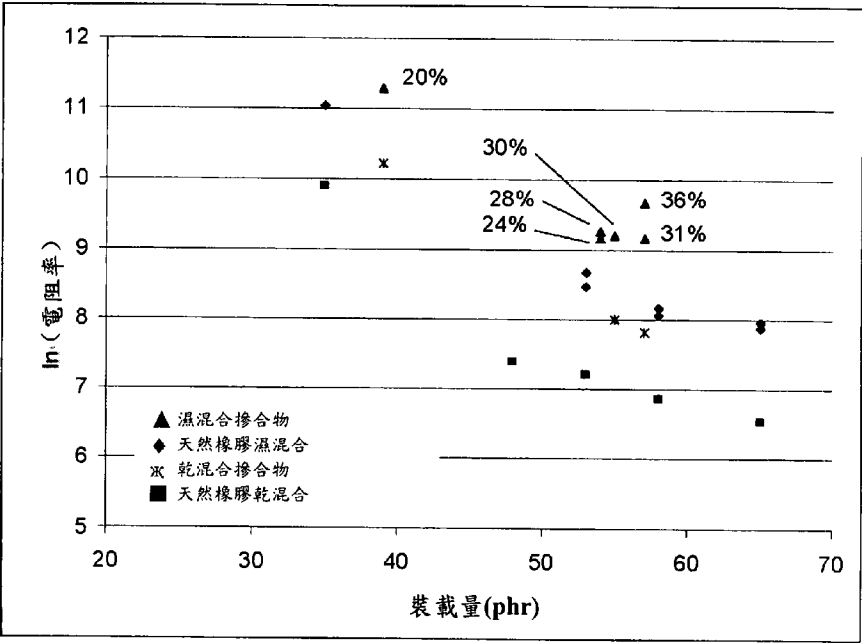


圖 5

發明專利說明書

(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：99131893

(08) 2/5 (2006.01)

※申請日：99.9.19

※IPC 分類：

(08) 2/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(08) 2/6 (2006.01)

彈性體複合物混合物及其製造方法及裝置

(08) 2/0 (2006.01)

ELASTOMER COMPOSITE BLENDS, METHOD AND APPARATUS  
FOR PRODUCING SAME

(08) 2/4 (2006.01)

## 二、中文發明摘要：

本發明揭示一種包括分散於彈性體中之碳黑之濕混合彈性體複合物，該彈性體包含天然橡膠與苯乙烯-丁二烯橡膠之摻合物。當藉助CTV方法1處理該濕混合彈性體複合物時，該經硫化濕混合彈性體複合物展示A)具有滿足方程式 $\ln(\text{電阻率}) \geq -0.1(\text{裝載量}) + x$ (其中x係14)之自然對數，或B)比具有相同組成且使用比較性CTV方法1製備之經硫化乾混合彈性體複合物之電阻率至少大2.9倍之電阻率。

## 三、英文發明摘要：

A wet mix elastomer composite comprising carbon black dispersed in an elastomer including a blend of a natural rubber and styrene-butadiene rubber. When the wet mix elastomer composite is processed with CTV Method 1, the vulcanized wet mix elastomer composite exhibits a resistivity that A) has a natural logarithm satisfying the equation  $\ln(\text{resistivity}) \geq -0.1(\text{loading}) + x$ , where x is 14, or B) is at least 2.9 times greater than the resistivity of a vulcanized dry mix elastomer composite having the same composition and prepared using Comparative CTV Method 1.

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(5)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)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含彈性體之摻合物之彈性體複合物及製造此等複合物之方法。

### 【先前技術】

具有商業重要性之諸多產品係由彈性體組合物形成，其中微粒填料係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。例如，碳黑被廣泛地用作天然橡膠及其他彈性體中之強化劑。製造母料係常見的，亦即，填料、彈性體及各種可選添加劑(諸如增量油)之預混合物。碳黑母料係藉助不同等級之市售碳黑製備，該等碳黑在每單位重量之表區及結構兩方面皆不同，此闡述藉由初級碳黑粒子彼此之融合形成之碳黑聚集體之大小及複雜性。具有商業重要性之諸多產品係由分散於天然橡膠中之碳黑微粒填料之此等彈性體組合物形成。此等產品包含(例如)車輛輪胎，其中不同彈性體組合物可用於胎面部分、側壁、鋼絲覆層及胎體。其他產品包含(例如)引擎支架襯套、傳送帶、擋風玻璃刮水器及諸如此類。

存在多種用於製造母料之方法。在美國專利第6,048,923號(其內容以引用方式併入本文中)中所揭示之一種方法中，將包含彈性體乳膠之第一流體之連續流饋送至凝結物反應器之混合區域。在壓力下，將包含碳黑漿液之第二流體之連續流饋送至該混合區域以與該彈性體乳膠形成混合物。該兩種流體之混合充分有力以使該彈性體乳膠與該碳

黑在到達該凝結物反應器之排出端之前大致完全凝結。如美國專利第6,929,783號中所揭示，然後可將該凝結物饋送至脫水擠出機。

對於某些應用，期望採用彈性體之摻合物來最佳化母料及/或母料之經硫化橡膠產品之機械性質。可藉由將兩種聚合物乾混合在一起來製造彈性體之摻合物。另一選擇為，可藉由共凝彈性體乳膠之混合物(例如，參見美國專利第4,271,213號)或藉由自彈性體乳膠與含有第二聚合物之溶液之混合物回收聚合物混合物(例如，參見美國專利第5,753,742號)來製造摻合物。然而，此等參考皆未揭示將填料與兩種或更多種彈性體組合之濕母料方法。相反，藉由此等方法製造之聚合物摻合物可與填料乾混合以形成母料。然而，乾混合可減小聚合物分子重量且降格聚合物性質。

美國專利第6,521,691號揭示一種濕母料方法，其中可組合兩種聚合物乳液與填料漿液且然後使其凝結以形成母料。類似地，美國專利第6,800,126號揭示可將碳黑聚集體與油及低分子重量彈性體乳膠摻合以形成預摻合物，該預摻合物可與基於二烯之彈性體之乳液組合。然後自該混合物回收該彈性體與該碳黑之複合物。美國專利第4,578,411號揭示一種其中組合彈性體乳膠、彈性體溶液及填料，此後回收該兩種彈性體與該填料之複合物之方法。然而，所有此等參考將填料與彈性體之組合及乳膠之凝結揭示為單獨處理步驟。在此兩個製程階段之間，填料可在乳液中絮

凝，從而不利於其在最終複合物中之平均分布。

美國專利第6,048,923號揭示一種濕母料方法，其中在將填料漿液引入至彈性體乳膠之後發生凝結，從而導致填料在彈性體複合物內之優越分散。不需要凝結劑來形成此「濕混合」彈性體複合物。'923專利揭示可將彈性體乳膠之摻合物與填料漿液組合以形成凝結物。然而，由於天然橡膠乳膠實質上係生物材料，因此其含有若干種溶解物質，諸如鎂、鉀、磷酸鹽、及硫酸根離子、脂肪酸、胺基酸、碳水化合物、肽等。水性載劑之高離子強度可致使天然橡膠乳膠與其組合之合成乳膠在將填料漿液引入至彈性體乳膠摻合物之前凝結。此等合成乳膠被稱為與天然橡膠乳膠不相容。雖然可藉由向合成或天然乳膠添加表面活性劑來使該兩種乳膠相容，但該額外表面活性劑使得乳膠更難以凝結且增加最終橡膠產品中表面活性劑之濃度。因此，期望具有一種製造併入有材料之摻合物之彈性體複合物母料之方法，該材料之摻合物不易受早期凝結問題的影響，但其仍導致填料在彈性體內之一均質分散。

### 【發明內容】

在一個實施例中，濕混合彈性體複合物包含分散於彈性體中之碳黑，該彈性體包含天然橡膠與苯乙烯-丁二烯橡膠之摻合物。當藉助CTV方法1處理該濕混合彈性體複合物時，該經硫化濕混合彈性體複合物展示A)具有滿足其中x係14之方程式 $\ln(\text{電阻率}) \geq -0.1(\text{裝載量}) + x$ 之自然對數，或B)比具有相同組成且使用比較性CTV方法1製備之經硫化

乾混合彈性體複合物之電阻率至少大2.9倍之電阻率。

在另一實施例中，經硫化濕混合彈性體複合物包含分散於彈性體中之碳黑。該彈性體包含天然橡膠與苯乙烯-丁二烯橡膠之摻合物。該經硫化濕混合彈性體複合物展示比與該經硫化濕混合彈性體複合物具有相同組成之經硫化乾混合彈性體複合物之相同比率至少大18%之T300/T100比率。

該彈性體複合物可包含天然橡膠及相對於總橡膠含量約1 wt%至約36 wt%之苯乙烯-丁二烯橡膠，例如約20 wt%至約36 wt%之苯乙烯-丁二烯橡膠。該彈性體複合物可展示小於0.1%未分散區之粗粒分散。

在另一實施例中，一種用於製備彈性體複合物之方法包含：將包括第一彈性體乳膠之第一流體之連續流饋送至凝結物反應器之混合區域；將包括第二彈性體乳膠之第二流體之連續流饋送至該混合區域；將包括微粒填料漿液之第三流體之連續流饋送至該混合區域；允許該第一彈性體乳膠及該第二彈性體乳膠與該微粒填料凝結；及自該凝結物反應器之排出端排出已凝結濕混合彈性體複合物之流。

該第一彈性體乳膠可包含天然橡膠乳膠，且該第二彈性體乳膠可包含合成彈性體乳膠。該微粒填料可包含碳黑。該第一流體及該第二流體可與該第三流體組合以形成混合物，且該第一流體及該第二流體可大致同時與該第三流體組合。

在另一實施例中，藉由如下方法製備彈性體複合物，該

方法包含：將包括第一彈性體乳膠之第一流體之連續流饋送至凝結物反應器之混合區域；將包括第二彈性體乳膠之第二流體之連續流饋送至該混合區域；將包括微粒填料漿液之第三流體之連續流饋送至該混合區域；允許該第一彈性體乳膠及該第二彈性體乳膠與該微粒填料凝結；及自該凝結物反應器之排出端排出已凝結濕混合彈性體複合物之流。

該第一彈性體乳膠可包含天然橡膠乳膠，且該第二彈性體乳膠可包含合成彈性體乳膠。該微粒填料可包含碳黑。該第一流體及該第二流體可與該第三流體組合以形成混合物，且該第一流體及該第二流體可大致同時與該第三流體組合。另一選擇為，該第一流體與該第三流體可組合以形成混合物，且該第二流體可與該混合物組合。該第一彈性體乳膠與該第二彈性體乳膠可係不相容的。

應理解，上述一般闡述及以下實施方式兩者皆僅係實例性及解釋性且意欲提供對所主張之本發明之進一步解釋。

### 【實施方式】

參考圖式中之數個圖來闡述本發明。

圖1係根據本發明之一實例性實施例之一種用於製造在一個實施例中，藉由以下步驟製備彈性體複合物：將包括第一彈性體乳膠之第一流體之連續流饋送至凝結物反應器之混合區域；將包括第二彈性體乳膠之第二流體之連續流饋送至該混合區域；將包括微粒填料漿液之第三流體之連續流饋送至該混合區域；允許該第一彈性體乳膠及該第二

彈性體乳膠與該微粒填料凝結；及自該凝結物反應器之排出端排出彈性體複合物之流。已發現，此方法允許自不相容的聚合物乳液製造彈性體複合物摻合物，例如，天然橡膠乳膠與苯乙烯-丁二烯共聚物之摻合物。

#### 經填充硫化橡膠中粒子分佈之特性描述

橡膠強化之改良反映於不同伸長率下應力之比率上。對於經碳黑填充之硫化橡膠，除其他以外，給定伸長率下之應力反映填料形態(粒子大小及結構)及表面活動之效應，此確定填料-聚合物及聚集體-聚集體相互作用。300%伸長率下之應力與100%伸長率下之應力之比率( $T_{300}/T_{100}$ )為量化聚合物-填料相互作用程度提供一種有用途徑，此乃因管控不同伸長率下之應力的因數不同。結構影響橡膠在填料聚集體中之吸留。增加之吸留增加有效填料體積分數、對填料實際上與橡膠基質相互作用且影響該橡膠基質複合物之性質之範圍的闡述，及因此針對經填充硫化橡膠在給定伸長率下之應力。對於藉助相同聚合物製備且用相同碳黑以相同裝載量或體積分數填充之兩種化合物，結構及表區對應力之效應應相同。因此，不同應變下之任何應力差可歸因於聚合物基質之交聯密度、聚合物-填料相互作用，及聚集體-聚集體相互作用，此等中之最後一者導致填料附聚。在低應變下，該等附聚體不分解，且陷獲於該等附聚體中之橡膠可視為填料。此增加填料之有效體積，因此增加給定伸長率下之應力(亦即，應變)。隨著應變的增加，該等填料附聚體逐漸破裂，以使得填料附聚體

對給定伸長率下之應力的效應將減小且最終在約100%伸長率下消失。另一方面，在較高伸長率下(例如，在300%伸長率下)，涉及不同機制。在缺少內聚集締合之情形下，聚合物與填料之間的相互作用對應力具有較大影響。在聚合物與填料之間的相互作用頗弱之情形下，高應變導致黑色表面上橡膠分子之滑動及去附著(去濕)，從而減小給定應變之應力。在100%及300%兩個應變下，交聯密度對應力之效應大約相同。因此，比率T300/T100提供對橡膠中聚合物-填料相互作用之量測(S. Wolff及M. -J. Wang, Rubber Chem. Technol., 65, 329 (1992))。

亦已發現，對經填充橡膠之改良反映於複合物之微結構中。如在美國專利第6,048,923號中所闡述，藉由其中所揭示之方法製造之橡膠複合物展示填料相對於經乾混合橡膠之經改良粗粒分散。如由未分散區D百分比(%)所指示之粗粒分散闡述填料在複合物內在10微米或更大之長度範圍內之分散。在不受到任一特定理論束縛之情形下，據信，良好的粗粒分散係由填料顆粒之分解及所得材料在彈性體基質內之均勻分布產生。已發現，填料相對於較短長度範圍之分布之改良係與塊體產品之機械性質之改良相關。複合物微結構之此特徵被稱為微粒分散。在不受到任一特定理論束縛之情形下，據信，微粒分散之改良係由複合物內個別填料聚集體及/或小聚集體簇(亦即，附聚體)之較好分離產生。

如本文中所使用，術語「聚集體」係指填料之最小可分

散單元。例如，碳黑聚集體係由初級碳黑粒子構成且通常不可藉由機械力分成較小片。如本文中所使用，術語「附聚體」係指彼此實體接觸且藉由物理力維持在一起之複數個聚集體。此等附聚體可藉由機械力分成較小單元或粒子；該等較小單元可係聚集體、較小附聚體或兩者。

可採用碳黑與橡膠之間的導電率差來表徵碳黑-橡膠複合物中之微粒分散。此等複合物之導電率主要相依於碳黑之濃度及形態(例如，表區、粒子大小及結構)。此外，此等複合物之導電率受到碳黑在橡膠基質中分散狀態的影響。碳黑-橡膠複合物之導電率首先增加，然後隨著碳黑變得在基質中更加分散而減小(A.I. Medalia, 「Electrical Conduction in Carbon Black Composites」 Rubber Chemistry and Technology, 1986年，第59卷，第432頁)。初始增加係歸因於較大碳黑附聚體之漸增分佈及分散，藉此減小複合物中粒子之間的平均距離。分散之進一步改良導致導電率之一減小。如上文所述，此係歸因於該系統內小的個別碳黑聚集體群之分離(Medalia, 1986)。

在某些實施例中，自天然橡膠及碳黑製備濕混合彈性體複合物。當使用標準化方法(CTV方法1(下文界定))處理該彈性體複合物時，所得經硫化濕混合彈性體複合物展示滿足其中x係14之 $\ln(\text{電阻率}) \geq -0.1(\text{裝載量}) + x$ 之電阻率。另一選擇為或此外，該電阻率亦可滿足其中x係14.5之 $\ln(\text{電阻率}) \geq -0.1(\text{裝載量}) + x$ 。此外，該電阻率可滿足其中y係17之 $\ln(\text{電阻率}) \leq -0.1(\text{裝載量}) + y$ 。另一選擇為或此外，y可係

16。另一選擇為或此外，該經硫化濕混合彈性體複合物展示比具有相同組成且使用比較性方法(CTV比較性方法1(下文界定))製備之經硫化乾混合彈性體複合物之電阻率至少高約2.9倍(例如，至少高約3.5倍、至少高約4倍、至少高約4.5倍或至少高約5倍)之電阻率。舉例而言，該經硫化濕混合複合物之電阻率可比該經硫化乾混合複合物之電阻率高自約3倍至約6倍、高自約4倍至約5倍、高自約2倍至約5.5倍、或高自約2.5倍至約4.5倍。在此等實施例中之任一者中，該濕混合彈性體複合物可包含少於2 phr之表面活性劑，例如，少於1.5 phr之表面活性劑、少於1 phr之表面活性劑、少於0.75 phr之表面活性劑、少於0.5 phr之表面活性劑、或自0.25至2 phr之表面活性劑。

如本文中所使用，CTV方法1意指使用表1中之調配物及表2中之程序在1.6 L班布裏混合機中配製母料。在每一班布裏混合階段後，使用4個橫切鋸及2個端輥以約2 mm之輥隙在於環境溫度及約40 rpm下運作之2-輥輥磨機上將化合物壓成片，其中階段1與階段2混合之間的休息時間係自4至6個小時。然後使用具有2 mm厚間隔件之模具在150°C下使化合物在模壓機中固化達藉由習用橡膠流變計確定之一時間(亦即，T90+T90之10%)。

表 1

| 成份  | Phr |
|-----|-----|
| 橡膠  | 100 |
| ZnO | 4   |
| 硬脂酸 | 2   |

|             |     |
|-------------|-----|
| 6PPD*(抗氧化劑) | 1.5 |
| TBBS**(促進劑) | 0.8 |
| 硫           | 1.2 |

\*N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-苯二胺

\*\*N-第三丁基-2-苯并噻唑亞磺醯胺

表 2

|      | 時間(分鐘) | 操作                                            |
|------|--------|-----------------------------------------------|
| 階段1  |        | Farrel BR 班布裏混合機(1600 cc)、75%填充因數、80 rmp、60°C |
|      | 0      | 添加橡膠-碳黑母料                                     |
|      | 1      | 添加氧化鋅、硬脂酸及6PPD                                |
|      | 1.5    | 清掃                                            |
|      | 2.5    | 卸料                                            |
|      |        | 使用4個橫切鋸及2個端輥輥磨                                |
| 階段 2 |        | Farrel BR 班布裏混合機(1600 cc)、65%填充因數、60 rmp、50°C |
|      | 0      | 添加階段1化合物、硫及促進劑                                |
|      | 1      | 卸料                                            |
|      |        | 使用4個橫切鋸及2個端輥輥磨                                |

如本文中所使用，CTV比較性方法1意指使用表1中之調配物及表3中之程序在1.6 L班布裏混合機中製備經硫化彈性體複合物。在每一班布裏混合階段後，使用4個橫切鋸及2個端輥以約2 mm之輥隙在於環境溫度及約40 rpm下運作之2-輥輥磨機上將化合物壓成片，其中階段1與階段2混合之間的休息時間係自4至6個小時。然後使用具有2 mm厚間隔件之模具在150°C下使化合物在模壓機中固化達藉由習用橡膠流變計確定之一時間(亦即，T90+T90之10%)。

|               |         |
|---------------|---------|
| 階段1           |         |
| 填充因數(%)       | 75      |
| 轉子速度(rpm)     | 80      |
| 開始溫度(°C)      | 60      |
| NR添加時間(s)     | 0       |
| CB添加時間(s)     | 30      |
| 細料添加時間(s)     | 150     |
| 清掃時間(s)       | 60, 180 |
| 卸料時間(s)       | 240     |
| 階段2           |         |
| 填充因數(%)       | 65      |
| 轉子速度(rpm)     | 60      |
| 開始溫度(°C)      | 50      |
| 母料及固化劑添加時間(s) | 0       |
| 卸料時間(s)       | 60      |

表 3

對該等經硫化化合物之處置可影響電阻率。為避免歪曲測試結果，不應在高濕度或高溫(例如，大於約30或40°C)條件下儲存該等化合物達延長的時間週期，亦不應使其發生顯著機械變形。

根據本發明之某些實施例製備之濕混合彈性體複合物摻合物展示比具有相同組成之經硫化乾混合彈性體複合物摻合物之相同比率至少大約18%之T300對T100之比率。舉例而言，經硫化濕混合彈性體摻合物之比率T300/T100可比乾混合彈性體複合物摻合物之比率T300/T100至少大約20%、至少大約25%、至少大約30%或至少大約35%。另一選擇為或此外，濕混合彈性體複合物摻合物之比率T300/T100可比乾混合彈性體複合物摻合物之比率

T300/T100大自約20%至約30%、大自約25%至約35%、大自約30%至約40%、或大自約35%至約45%。在此等實施例中之任一者中，該濕混合彈性體複合物可包含小於2 phr之表面活性劑，例如，小於1.5 phr之表面活性劑、小於1 phr之表面活性劑、小於0.75 phr之表面活性劑、小於0.5 phr之表面活性劑、或自0.25至2 phr之表面活性劑。

如本文中所使用，術語「濕混合彈性體複合物摻合物」係指已藉由濕母料製程製備之彈性體複合物摻合物。相反地，術語「乾混合彈性體複合物摻合物」係指已藉由組合兩種乾彈性體(例如，少於1%之水)與呈粉末狀之微粒填料或藉由組合乾彈性體與彈性體母料而製備之彈性體複合物摻合物。

#### 彈性體複合物摻合物之製備

如圖1中所示，經由填料饋送線路12將微粒填料漿液饋送至凝結物反應器11之混合部分10中。經由第一乳膠饋送線路14將第一彈性體乳膠饋送至混合部分10中。經由第二乳膠饋送線路16將第二彈性體乳膠饋送至混合部分10中。該兩種乳膠在混合部分10中凝結，且包含彈性體及微粒填料兩者之凝結物繼續行進穿過凝結物反應器11之擴散器部分17。如圖1中所示，擴散器部分17具有一系列區段18a至18d，每一區段具有比前一區段18漸高的直徑。較佳地，過渡區20a至20c提供自一個區段18至下一區段直徑之逐漸增加。熟習此項技術者將認識到，該擴散器部分可具有比圖中所示之區段更多或更少的區段18。該彈性體複合物凝

結物作為「母料糰粒」自擴散器部分17冒出。

在一個實施例中，經由簡單的重力下降或熟習此項技術者所已知之其他適合的裝置將該母料糰粒自凝結物反應器11傳遞至脫水擠出機。脫水擠出機可使彈性體複合物自(例如)大約70%至85%水含量達到所期望之水含量(例如，大約1%至20%水含量)。最佳水含量可隨所採用之彈性體、填料類型及所期望之下游處理程序而有所不同。適合的脫水擠出機已衆所周知且可自(例如)French Oil Mill Machinery公司(Piqua, Ohio, USA)購得。

脫水後，可乾燥所得經脫水凝結物。在某些實施例中，僅熱乾燥經脫水凝結物。較佳地，在乾燥時對經脫水凝結物進行機械塑煉。舉例而言，可藉助連續混合機、內部混合機、雙螺桿擠出機、單螺桿擠出機、或輥磨機中之一者或多者機械處理經脫水凝結物。適合的塑煉裝置已衆所周知且可購得，包含(例如)自Farrel Corporation of Ansonia, Conn購得之Unimix連續混合機及MVX(混合、排出、擠出)機、自Pomini公司購得之長型連續混合機、由Kobe Steel有限公司製造之Pomini連續混合機、雙轉子共旋轉啮合擠出機、雙轉子反向旋轉非啮合擠出機、班布裏混合機、布拉班德混合機、啮合型內部混合機、捏煉型內部混合機、連續配製擠出機、雙軸研磨擠出機、及Kobe連續混合機。適用於本發明之各種實施例之替代性塑煉裝置將為熟習此項技術者所熟知。在美國專利第6,929,783號及第6,841,606號以及PCT申請案第US09/000732號中揭示用於機械塑煉

經脫水複合物之實例性方法，所有該等專利申請案之內容皆以引用方式併入本文中。

在某些實施例中，添加劑可與經脫水凝結物在機械混合機中組合。具體而言，可將諸如填料(其可與凝結物反應器中所使用之填料相同或不同，實例性填料包含二氧化矽及氧化鋅，其中氧化鋅亦充當固化劑)、其他彈性體、其他或額外母料、抗氧化劑、抗臭氣劑、增塑劑、處理輔劑(例如硬脂酸，其亦可用作固化劑；液體聚合物；油、蠟類及諸如此類)、偶合劑、樹脂、阻燃劑、增量油、潤滑劑、及其等中之任何物質之混合物之添加劑添加於機械混合機中。在某些其他實施例中，可將額外彈性體與經脫水凝結物組合以製造彈性體摻合物。實例性彈性體包含(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、及丙烯之聚合物(例如均聚物、共聚物及/或三聚物)及諸如此類。在吾人共同擁有之美國專利第7,105,595號、第6,365,663號及第6,075,084號中揭示製造母料摻合物之方法。另一選擇為或此外，端視所期望之用途，可使用傳統配製技術將將硫化劑及此項技術中已知的其他添加劑與經脫水凝結物或在使用塑煉裝置乾燥材料之情形下所得經塑煉母料組合。

可以數種方式組態凝結物反應器11之混合部分10。圖2A顯示其中自填料饋送線路212、第一乳膠饋送線路214及第二乳膠饋送線路216冒出之材料全部大致同時彼此組合之

實例性組態。第一乳膠饋送線路214與填料饋送線路212之間的角度 $\beta$ 及第二乳膠饋送線路216與填料饋送線路212之間的角度 $\beta'$ 可獨立變化。此等角度中之任一者可自大於 $0^\circ$ 至小於 $180^\circ$ 變化。較佳地， $\beta$ 及 $\beta'$ 係自 $30^\circ$ 至 $90^\circ$ 獨立變化。最佳角度可部分地藉由該三種流體之相對流速及其組成確定。

該兩個乳膠饋送線路之間的角度 $\alpha$ 亦可自大於 $0^\circ$ 至小於 $180^\circ$ 變化(圖3)。另一選擇為或此外，複數個乳膠饋送線路可用於該第一及第二彈性體乳膠流中之任一者或兩者。

另一選擇為或此外，該兩種乳膠之注入點可相對於填料漿液之注入交錯(圖2B)。舉例而言，第一乳膠饋送線路214之出口與第二乳膠饋送線路216之出口可間隔距離 $x$ 。

較佳地，該第一彈性體乳膠係由天然橡膠乳膠製備而成。已知，術語「二烯」彈性體或橡膠應理解為意指至少部分地由二烯單體(攜帶可共軛或可不共軛之兩個碳-碳雙鍵之單體)產生(亦即，均聚物或共聚物)之(理解為一個或多個)彈性體。

此等二烯彈性體可分成兩類：「實質上不飽和」或「實質上飽和」。術語「實質上不飽和」理解為通常意指至少部分地由具有大於15%(mol%)之二烯源單元(共軛二烯)含量之共軛二烯單體產生之二烯彈性體；因此正是彼等二烯彈性體(諸如丁基橡膠或二烯共聚物及EPDM型 $\alpha$ -烯烴共聚物)不在前述定義之範圍內且可特別闡述為「實質上飽和」二烯彈性體(低或極低二烯源單元含量，總是小於

15%)。在「實質上不飽和」二烯彈性體類別中，術語「高度不飽和」二烯彈性體應理解為特別意指具有大於50%之二烯源單元(共軛二烯)含量之二烯彈性體。

因此，天然橡膠屬於「高度不飽和」二烯彈性體類別。實例性天然橡膠乳膠包含(但不限於)生乳膠、乳膠濃縮物(例如，藉由蒸發、離心或乳油化產生)、膠清(天然橡膠乳膠離心之副產物)及此等物質中之任兩者或三者以任一比例之摻合物。乳膠應適用於預期目的或最終橡膠產品之應用。乳膠通常提供於水性載劑液體中。鑒於本發明之益處及在工業上通常已充分認識到的選擇準則之知識，熟習此項技術者將有充分的能力來選擇適合的乳膠或乳膠摻合物。

亦可以某一方式對天然橡膠乳膠進行化學改性。舉例而言，其可經處理以化學改性或減少各種非橡膠組份，或可藉助各種單體或其他化學基團(諸如氯)來改性橡膠分子本身。在歐洲專利公開案第1489102號、第1816144號及第1834980號、日本專利公開案第2006152211號、第2006152212號、第2006169483號、第2006183036號、第2006213878號、第2006213879號、第2007154089號及第2007154095號、美國專利第6841606號及第7312271號以及美國專利公開案第2005-0148723號中揭示化學改性天然橡膠乳膠之實例性方法。亦可採用熟習此項技術者所已知之其他方法。

較佳地，使用合成彈性體乳膠製備第二彈性體乳膠。該彈性體可具有如藉由差示掃描量熱法(DSC)所量測之在自

約-120℃至約20℃之範圍內之玻璃轉變溫度(Tg)。根據本發明之組合物之合成二烯彈性體較佳選自以下物質之群組：由聚丁二烯(縮寫為「BR」)、合成聚異戊二烯(IR)、丁二烯共聚物、異戊二烯共聚物組成之高度不飽和二烯彈性體及此等彈性體之混合物。此等共聚物更佳選自由丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、異戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、異戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)及異戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)組成之群組。

該等彈性體可係(例如)嵌段彈性體、無規彈性體、序列彈性體或微序列彈性體且可在分散液中或在溶液中製備；其等可與偶合劑偶合及/或經星形支化劑星形支化或亦經官能化試劑官能化。對於與碳黑之偶合，舉例而言，可提及(例如)包括C-Sn鍵之官能團或提及胺化官能團(諸如苯甲酮)；對於與強化無機填料(諸如二氧化矽)之偶合，可提及(例如)具有矽烷醇封端之矽烷醇官能團或聚矽氧烷官能團(諸如例如，US 6013718中所闡述)、提及烷氧矽烷基(諸如例如，US 5977238中所闡述)、提及羧基(諸如例如，US 6815473或US 2006/0089445中所闡述)或提及聚醚基(諸如例如，US 6503973中所闡述)。作為此等經官能化彈性體之其他實例，亦可提及經環氧化類型之彈性體(諸如SBR、BR、NR或IR)。

以下係較佳適合的物質：聚丁二烯，特別係具有自4%至80%之1,2單元含量之彼等聚丁二烯或具有大於80%之順-1,4單元含量之彼等聚丁二烯；聚異戊二烯；丁二烯/苯乙

烯共聚物，特別係具有自5重量%至70重量%(例如，自10重量%至50重量%，更特定而言，自20重量%至40重量%或自23重量%至28重量%)的苯乙烯含量、自4%至65%之丁二烯部分之1,2-鍵含量及自20%至80%之反-1,4-鍵含量之丁二烯/苯乙烯共聚物；丁二烯/異戊二烯共聚物，特別係具有自5重量%至90重量%之異戊二烯含量及-40℃至-80℃之玻璃態轉變溫度(「Tg」-根據ASTM D 3418-82量測)之彼等丁二烯/異戊二烯共聚物；或異戊二烯/苯乙烯共聚物，特別係具有自5重量%至50重量%之苯乙烯含量及自-25℃至-50℃之Tg之彼等異戊二烯/苯乙烯共聚物。

在丁二烯/苯乙烯/異戊二烯共聚物之情形中，具有自5重量%至50重量%(且更特定而言自10%至40%)的苯乙烯含量，自15重量%至60重量%(且更特定而言自20%至50%)的異戊二烯含量，自5重量%至50重量%(且更特定而言自20%至40%)的丁二烯含量，自4%至85%之丁二烯部分之1,2-單元含量，自6%至80%之丁二烯部分之反-1,4-單元含量，自5%至70%之異戊二烯部分之1,2-加3,4-單元含量及自10%至50%之異戊二烯部分之反-1,4-單元含量之彼等丁二烯/苯乙烯/異戊二烯共聚物，且更一般而言具有自-20℃至-70℃之Tg之任何丁二烯/苯乙烯/異戊二烯共聚物係尤其適合。

雖然預期通常將更多地採用無規共聚物，但根據本文中之教示，嵌段共聚物之乳液亦適用。本文中所闡述之合成彈性體中之任一者之油增衍生物亦適合。在某些實施例中，可期望連同乳膠流一起注入凝結劑(例如，鹽或酸溶

液)以促進彈性體之凝結。

微粒填料流體可係碳黑漿液或適合的載劑流體中之任一其他適合的填料。載劑流體之選擇將在很大程度上相依於微粒填料之挑選且相依於系統參數。可使用水性及非水性液體兩者，其中在諸多實施例中，水因其成本、有效性及適用於製造碳黑及某些其他填料漿液而為較佳。水性載劑流體中亦可包括少量水溶性有機溶劑。

微粒填料或微粒填料混合物之選擇將在很大程度上相依於彈性體母料產品之預期用途。如本文所使用，微粒填料可包含適用於母料製程中之任一材料。適合的微粒填料包含(例如)導電填料、強化填料、包括短纖維(通常具有小於40之L/D縱橫比)之填料、絮片等。除下文更詳細論述之碳黑及二氧化矽型填料之外，填料可由黏土、玻璃、諸如芳族聚醯胺纖維之聚合物等形成。預期，適用於彈性體組合物中之任一填料皆可併入至根據本發明之各種實施例之彈性體複合物中。當然，亦可使用本文中所論述之各種微粒填料之摻合物。

當使用碳黑填料時，碳黑之選擇將在很大程度上相依於彈性體母料產品之預期用途。視情況，該碳黑填料亦可包含可成漿液并與乳膠組合之任一材料。實例性微粒填料單種或彼此組合地包含(但不限於)：碳黑、煅製氧化矽、沉澱二氧化矽、經塗佈碳黑、經化學方式官能化之碳黑(諸如附接有機基團之彼等碳黑)及經矽處理之碳黑。實例性碳黑包含ASTM N100系列至N900系列碳黑，例如N100系

列碳黑、N200系列碳黑、N300系列碳黑、N700系列碳黑、N800系列碳黑、或N900系列碳黑。亦可以Regal®、Black Pearls®、Spheron®、Sterling®及Vulcan®商標出售且可自Cabot公司購得、以Raven®、Statex®、Furnex®、及Neotex®商標以及CD及HV種類出售且可自Columbian Chemicals購得、及以商標Corax®、Durax®、Ecorax®及Purex®以及CK種類出售且可自Evonik (Degussa) Industries購得之碳黑及適用於橡膠或輪胎應用中之其他填料供用於各種實施例。適合的經化學方式官能化之碳黑包含國際申請案第PCT/US95/16194號(WO 96/18688)中所揭示之彼等碳黑，此申請案之揭示內容藉此以引用方式併入本文中。

在各種實施例中可採用經矽塗佈之碳黑及經矽處理之碳黑兩者。在經矽處理之碳黑中，將含矽物質(諸如矽之氧化物或碳化物)分布於碳黑聚集體之至少一部分中作為碳黑之本質部分。習用碳黑以聚集體的形式存在，其中每一聚集體由係碳之單種相組成。此相可以石墨微晶及/或非晶碳的形式存在，且通常係該兩種形式之混合物。可藉由在碳黑聚集體之表面之至少一部分上沈積含矽物質(諸如二氧化矽)來改性該等碳黑聚集體。該結果可闡述為經矽塗佈之碳黑。

本文中闡述為經矽處理之碳黑之材料并非係已經塗佈或以其他方式改性之碳黑聚集體，而實際上表示具有兩種相之不同種類之聚集體。一種相係碳，其仍將作為石墨微晶及/或非晶碳存在，而第二種相係二氧化矽(及可能其他含

矽物質)。因此，該經矽處理之碳黑之含矽物質相係聚集體之本質部分；其分布於該聚集體之至少一部分中。各種經矽處理之碳黑係以Ecoblack™之名自Cabot公司購得。將瞭解，多相聚集體完全不同於上文所提及之經二氧化矽塗佈之碳黑，其由表面上沈積有含矽物質之預形成之單相碳黑聚集體組成。此等碳黑可經表面處理以便將二氧化矽功能性置於該碳黑聚集體之表面上，如在(例如)美國專利第6,929,783號中所闡述。

若適合，亦可將一種或多種添加劑與微粒漿液或者與第一或第二彈性體乳膠流體中之任一者預混合，或可在凝結期間與此等物質之混合物組合。亦可將添加劑混合至凝結物中。衆多添加劑已為熟習此項技術者所衆所周知，且包含(例如)抗氧化劑、抗臭氧劑、增塑劑、處理輔劑(例如液體聚合物、油及諸如此類)、樹脂、阻燃劑、增量油、潤滑劑、及其等之任何物質之混合物。實例性添加劑包含(但不限於)氧化鋅及硬脂酸。此等添加劑之一般用途及選擇已為熟習此項技術者所衆所周知。

可藉由調整第一及第二彈性體之相對流速、藉由(例如)用水及/或膠清或兩者稀釋該兩種彈性體乳膠中之一者來調整該第一與第二彈性體之乾橡膠含量(亦即，由該第一及第二彈性體乳膠貢獻至凝結物之橡膠量)之比率。可操縱以最佳化填料裝載量之其他變數包含彈性體乳膠流與填料漿液之絕對流速(例如，生產速率)及彈性體乳膠流與填料漿液之相對流速(例如，填料裝載量)。

彈性體複合物摻合物中之填料量可係用於製成彈性體複合物之任一填料量。舉例而言，以每百份橡膠之份數(phr)表示，所製造的橡膠可含有至少30 phr、至少40 phr、至少50 phr、至少55 phr、至少60 phr、至少65 phr、至少70 phr、至少75 phr、至少80 phr、至少85 phr、至少90 phr、至少95 phr、或至少100 phr之填料。

所得彈性體複合物摻合物可用於輪胎之各個部分中或針對輪胎之各個部分中之使用而製造，例如，輪胎、輪胎胎面、輪胎側壁、用於輪胎之鋼絲覆層及用於翻新輪胎之緩衝膠。此外，此等彈性體複合物摻合物之非輪胎應用包含(但不限於)：引擎支架、坦克履帶、採礦帶之橡膠組件；液壓懸置、橋樑支座、隔震支座、履帶及用於履帶推進設備(諸如推土機等)之履帶塊之橡膠組件；諸如螢幕、採礦設備襯套、傳送帶、溜槽襯墊、漿液幫浦襯墊之採礦設備；諸如葉輪、閥座、閥體、活塞輪轂、活塞桿及柱塞之泥漿幫浦組件；用於各種應用之葉輪，諸如混合漿液及漿液幫浦葉輪；研磨機襯墊、氣旋及旋液分離器及膨脹接頭；諸如用於幫浦(例如，舷外馬達幫浦、挖泥幫浦)之襯墊、軟管(例如，挖泥軟管及舷外馬達軟管)之船用設備及其他船用設備；用於船舶、油、航空及其他應用之軸封、推進器軸、用於管送以傳送(例如)油砂及/或焦油砂之襯墊；及其中期望耐磨性之其他彈性體應用。各種類型之部分(諸如輥輪、凸輪、軸及管)亦可受益於本發明之某些實施例之使用，如其中將橡膠結合至金屬組件(諸如用於車

輻之胎面襯套)之許多應用。

根據本發明之各種實施例製造之彈性體複合物摻合物亦可包括通常用於意欲用於輪胎製造之彈性體組合物中及用於上文所闡述之非輪胎應用中之常用添加劑中之全部或一部分，諸如(例如)保護劑(諸如抗臭氧蠟、化學抗臭氧劑、抗氧化劑)、強化樹脂、亞甲基受體(例如，線性酚醛樹脂)或亞甲基供體(例如HMT或H3M)、基於硫或基於硫供體及/或過氧化物及/或雙馬來醯亞胺之交聯體系、硫化促進劑或硫化活化劑。

該等彈性體複合物摻合物亦可包括當使用偶合劑時之偶合活化劑、用於覆蓋無機填料之若干種劑或更一般而言能夠藉助於填料在橡膠基質中之分散之改良且藉助於該等組合物之黏性減小來以一已知方式改良其等在生料狀態中之處理性質之處理輔助劑；此等劑係(例如)水解矽烷(諸如烷基烷氧基矽烷)、多元醇、聚醚、胺類或羥化或水解聚矽氧烷。

將藉由以下實例進一步闡明本發明，此等實例實質上僅意欲具有實例性。

## 實例

### 碳黑漿液製備

將乾N234碳黑(MA，波士頓，Cabot公司)與水混合并研磨以形成具有約10%至15%之濃度之漿液。在大約3000 psig之操作壓力下將漿液饋送至均質器，以便將漿液以射流形式引入至混合區域中從而製造精細研磨碳黑漿液。將

碳黑流速調整至約690至1160 kg/hr以修改最終碳黑裝載量。實際碳黑裝載量係藉由氮熱解或熱重分析(TGA)確定。

#### 天然橡膠乳膠遞送

將具有約27%至31%之乾橡膠含量之生乳膠泵送至凝結物反應器之混合區域。將乳膠流速調整在約650 kg/h至720 kg/h之間以便修改最終碳黑裝載量及天然橡膠與合成乳膠之相對比例。

#### 合成乳膠遞送

將丁二烯乳膠(日本，東京，Nipol LX112，Zeon公司)泵送至凝結物反應器之混合區域以供與天然橡膠乳膠同時注入。將乳膠流速調整在約130 kg/h至310 kg/h之間以便修改最終碳黑裝載量及天然橡膠與合成乳膠之相對比例。

#### 碳黑與乳膠混合

藉由在類似於圖1中所顯示之彼凝結物反應器之凝結物反應器之混合部分中將天然橡膠乳膠及合成乳膠流夾帶至碳黑漿液中混合碳黑漿液與該兩種乳膠。在該夾帶製程期間，將碳黑深入混合至乳膠中并使混合物凝結。

#### 脫水

藉助脫水擠出機(OH，Piqua之French Oil Machinery公司)將自凝結物反應器排出之母料糰粒脫水至含10%至20%濕度。在擠出機中，壓縮母料糰粒，且將自糰粒擠出之水透過該擠出機之開縫筒噴出。

#### 乾燥及冷卻

使經脫水凝結物滴落至連續配製機(Farrel公司的Farrel連續混合機(FCM))中，在該連續配製機對經脫水凝結物進行塑煉并使其與抗氧化劑混合。離開FCM之經塑煉母料之濕度含量係大約1%至2%。進一步塑煉該產物并使其在開放式研磨機中冷却。

#### 固化

根據表4中之調配物及表5中所概述之程序來配製經冷却之彈性體複合物。

表 4

| 成份          | phr |
|-------------|-----|
| 橡膠          | 100 |
| ZnO         | 4   |
| 硬脂酸         | 2   |
| 6PPD*(抗氧化劑) | 1.5 |
| TBBS**(促進劑) | 0.8 |
| 硫           | 1.2 |

\*N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-苯二胺

\*\*N-第三丁基-2-苯并噁唑亞磺醯胺

表 5

|     | 時間(分鐘) | 操作                                            |
|-----|--------|-----------------------------------------------|
| 階段1 |        | Farrel BR 班布裏混合機(1600 cc)，75%填充因數，80 rpm，60°C |
|     | 0      | 添加橡膠碳黑母料                                      |
|     | 1      | 添加氧化鋅、硬脂酸及6PPD                                |
|     | 1.5    | 清掃                                            |
|     | 2.5    | 卸料                                            |
|     |        | 使用4個橫切鋸及2個端輥輥磨                                |

|     |   |                                              |
|-----|---|----------------------------------------------|
| 階段2 |   | Farrel BR班布裏混合機(1600 cc)，65%填充因數，60 rpm，50°C |
|     | 0 | 添加階段1化合物、硫及促進劑                               |
|     | 1 | 卸料                                           |
|     |   | 使用4個橫切鋸及2個端輥輥磨                               |

在設定於150°C之加熱壓機中執行硫化達藉由習用橡膠流變計確定之時間(亦即，T90+T90之10%，其中T90係達成90%硫化之時間)。

#### 比較性實例-乾混合

乾混合彈性體摻合物係自己凝結天然橡膠及SBR1500、自Polimeri Europa (Milan, Italy)購得之已凝結橡膠或已凝結Nipol LX112(Zeon公司)製備而成。在藉由10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>將pH調整至3之後，藉助每千克乳膠0.15 kg之水性10% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>使Nipol LX112凝結。使用上文表4中之調配物及表6中之程序配製此等材料。

|            |         |
|------------|---------|
| <b>階段1</b> |         |
| 填充因數(%)    | 75      |
| 轉子速度(rpm)  | 80      |
| 開始溫度(°C)   | 60      |
| NR添加時間(s)  | 0       |
| CB添加時間(s)  | 30      |
| 細料添加時間(s)  | 150     |
| 清掃時間(s)    | 60, 180 |
| 卸料時間(s)    | 240     |
| <b>階段2</b> |         |
| 填充因數(%)    | 65      |
| 轉子速度(rpm)  | 60      |
| 開始溫度(°C)   | 50      |

|             |    |
|-------------|----|
| 母料及固化劑時間(s) | 0  |
| 卸料時間(s)     | 60 |

表 6

### 材料特性描述

根據 ASTM 標準 D-412 量測經硫化樣本之張應力 (T300 及 T100)。在 10 Hz 及 60°C 下使用介於 0.01% 與 60% 之間的動態應變掃描確定  $\tan \delta_{60^\circ}$ 。選取  $\tan \delta_{\max}$  作為此應變範圍內之最大  $\tan \delta$  值。根據 ASTM 標準 D7121 量測回彈性回彈量。

根據以下方法量測  $\tan \delta_{30^\circ}$ ：藉由在塗覆有 Chemlok™ 黏合劑之平行板之間固化直徑 16 mm 且長度 10 mm 之圓筒來製備樣品。允許所有測試樣品在測試前在測試實驗室中保持平衡達至少 24 小時，且允許所有測試樣品在測試溫度 (30°C) 下在流變計中升溫達 15 至 20 分鐘。首先在 1 Hz 下使樣本發生 25% 的應變且使其在自 0.1% 至 30% 之應變掃描之前保持在 20% 的穩定應變下達 30 s。

根據製造商之說明使用自 Alpha Technologies (Akron, OH) 購得之分散分析儀確定粗粒分散。使用自 Alpha Technologies 購得之切割機切割經硫化橡膠。然後使用預程式化之 EXP\_HISTOGRAM/30 測試針對未分散區分析剛切割表面。使用跨越該樣本之三個不同區之三次掃描報告每一樣本之平均未分散區。

在根據 CTV 方法 1 硫化之濕母料材料及根據 CTV 比較性方法 1 硫化之乾混合材料上執行電阻率量測。固化後，靜置自濕母料材料及經乾混合材料兩者製造之壓片達至少 24

小時。圖4顯示用於電測試之樣本之組態。在接近於用於電接觸之點305的四個點處量測尺寸為150 mm × 70 mm之壓片300。藉由用異丙醇擦拭來清潔該樣本之兩個表面，此後僅帶手套處置該樣本。將銀塗料施用至該樣本之兩端310a且施用為該樣本之中心附近的兩個條帶310b。使用模板向中心條帶310b施用導電塗料。在塗料乾燥後，移除該模板。將所製備之樣本置於一扁平、不導電基底上，且在該壓片之每一端處藉由金屬棒附接電流供應電極。使用施加穩定載荷之彈簧加載裝置將金電極降低至中心塗料條帶上，該等條帶之最接近邊緣精確間隔開10 mm。其等用於電壓量測。使用單個發生器施加50 ms持續時間之脈衝，其中脈衝之間的間隙為50 ms。針對每一脈衝使電流方向反向。針對每一連續脈衝增加電流且每次量測電壓。挑選初始電流及電流增量之大小以便在0 V至10 V之輸出範圍內獲得至少50個數據點。首先檢查結果以確保電壓與電流成正比。然後，自電壓對電流曲線之線性回歸獲得電阻。所量測電阻藉由使其乘以平均樣本厚度併用中心電極之間的距離(10 mm)除以該結果而轉化為電阻率。重複三次測試所有化合物，並使用平均結果。

## 結果

表7顯示如上文闡述製備之濕母料樣本及經乾混合樣本之硫化產品之T300/T100、 $\tan \delta$ 及粗粒分散之值。

| 母料                   | 裝載量<br>(phr) | SBR含量<br>(wt%) | T300/<br>T100 | $\tan \delta$<br>(60°) | $\tan \delta$<br>(30°) | 回彈量  | 未分散區<br>(%) |
|----------------------|--------------|----------------|---------------|------------------------|------------------------|------|-------------|
| 濕母料                  | 39           | 20             | 5.73          | 0.176                  | 0.179                  | 53.6 | 0.06        |
|                      | 55           | 30             | 5.87          | 0.246                  | 0.267                  | 40.0 | 0.08        |
|                      | 57           | 36             | 5.87          | 0.252                  | 0.282                  | 38.6 | 0.04        |
| 乾混合<br>(NR+SBR1500)  | 39           | 20             | 5.17          | 0.168                  | 0.182                  | 52.2 | 0.44        |
|                      | 55           | 30             | 5.10          | 0.235                  | 0.268                  | 42.8 | 0.14        |
|                      | 57           | 36             | 5.06          | 0.236                  | 0.273                  | 42.2 | 0.16        |
| 乾混合<br>(NR+Zeon SBR) | 39           | 20             | 4.83          | 0.168                  | 0.189                  | 49.5 | 1.21        |
|                      | 55           | 30             | 4.76          | 0.242                  | 0.294                  | 38.1 | 1.07        |
|                      | 57           | 36             | 4.48          | 0.256                  | 0.308                  | 37.3 | 0.69        |

表 7

濕母料材料展示相對於經乾混合樣本之優越微粒分散。此反映於濕母料及經乾混合樣本之T300/T100之值中。該濕母料樣本之優越效能反映碳黑填料相對於彈性體之優越相互作用及分散。

圖 5 比較若干個樣本之電阻率，包含僅用天然橡膠乳膠製造之經乾混合及濕母料材料、藉由藉助用天然橡膠乳膠製造之濕母料材料乾混合 SBR 製備之摻合物及藉由實例中所闡述之濕母料方法製備之摻合物。使用環己基-苯并噻唑-亞磺醯胺 (CBS) 而非 TBBS 作為促進劑來配製僅包含天然橡膠乳膠之母料。預期此等硫化產品與使用 TBBS 作為促進劑製備之硫化產品之間的電阻率差頗小。該等結果顯示濕混合彈性體複合物摻合物之電阻率高於乾混合彈性體複合物摻合物之電阻率。此外，濕混合及乾混合彈性體複

合物摻合物兩者之電阻率大於僅用天然橡膠乳膠製造之對應複合物之電阻率。

已出於圖解說明及闡述目的呈現了對本發明之較佳實施例之前述闡述。本文並不意欲包羅無遺或將本發明限於所揭示之精確形式。根據以上教示，可能存在各種修改及變型，或可自本發明之實踐獲得該等修改及變型。挑選且闡述該等實施例以便解釋本發明之原理及其實際應用，從而使得熟習此項技術者能够以適於所涵蓋特定用途之各種實施例及各種修改利用本發明。本發明之範疇意欲由隨附申請專利範圍及其等效內容加以界定。

### 【圖式簡單說明】

圖1係彈性體複合物摻合物之一裝置之一示意圖；

圖2A及2B係根據本發明之一實例性實施例之用於將第二彈性體乳膠注入至一凝結物中之裝置之示意圖；

圖3係圖2A及2B中所繪示之裝置之俯視圖之示意圖；

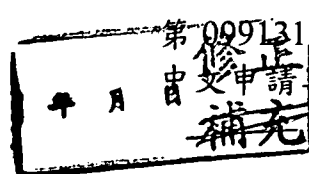
圖4係圖解說明用於電阻率測試之樣本之組態之示意圖；及

圖5係電阻率之自然對數相對於N234碳黑之裝載量之圖表，其將根據本發明之實例性實施例製造之經硫化彈性體複合物摻合物(三角度形，數字指示丁二烯橡膠相對於總橡膠之重量比例)與經由濕母料方法自天然橡膠乳膠製造之經硫化彈性體複合物(菱形)、經由乾混合方法自天然橡膠及丁二烯橡膠製造之經硫化彈性體複合物摻合物(星形)及經由乾混合方法自天然橡膠乳膠製造之經硫化彈性體複

合物(正方形)相比較。

【主要元件符號說明】

|      |          |
|------|----------|
| 10   | 混合部分     |
| 11   | 凝結物反應器   |
| 12   | 填料饋送線路   |
| 14   | 第一乳膠饋送線路 |
| 16   | 第二乳膠饋送線路 |
| 17   | 擴散器部分    |
| 18a  | 區段       |
| 18b  | 區段       |
| 18c  | 區段       |
| 18d  | 區段       |
| 20a  | 過渡區      |
| 20b  | 過渡區      |
| 20c  | 過渡區      |
| 212  | 填料饋送線路   |
| 214  | 第一乳膠饋送線路 |
| 216  | 第二乳膠饋送線路 |
| 300  | 壓片       |
| 305  | 點        |
| 310a | 端        |
| 310b | 中心條帶     |



第099131893號專利申請案

修正專利範圍替換本(104年9月24日)

## 七、申請專利範圍

1. 一種包括分散於彈性體中之碳黑之濕混合彈性體複合物，該彈性體包括天然橡膠與苯乙烯-丁二烯橡膠之摻合物，其中：

當藉助CTV方法1處理該濕混合彈性體複合物時，經處理之該濕混合彈性體複合物展示A)具有滿足方程式 $\ln(\text{電阻率}) \geq -0.1(\text{裝載量}) + x$ ，其中x係14，之自然對數，或B)比具有相同組成且使用比較性CTV方法1製備之經硫化乾混合彈性體複合物之電阻率至少大2.9倍之電阻率。
2. 一種經硫化濕混合彈性體複合物，其包括分散於彈性體中之碳黑，該彈性體包括天然橡膠與苯乙烯-丁二烯橡膠之摻合物，其中該經硫化濕混合彈性體複合物展示比與該經硫化濕混合彈性體複合物具有相同組成之經硫化乾混合彈性體複合物之相同比率至少大18%之T300/T100比率。
3. 如請求項1或2之彈性體複合物，其中該彈性體複合物包含天然橡膠及相對於總橡膠含量約1 wt%至約36 wt%之苯乙烯-丁二烯橡膠。
4. 如請求項1或2之彈性體複合物，其中該彈性體複合物包含天然橡膠及相對於該總橡膠含量約20 wt%至約36 wt%之苯乙烯-丁二烯橡膠。
5. 如請求項1或2之彈性體複合物，其中該彈性體複合物展示小於0.1%未分散區之粗粒分散。
6. 一種用於製備彈性體複合物之方法，其包括：

將包括第一彈性體乳膠之第一流體之連續流饋送至凝結物反應器之混合區域；

將包括第二彈性體乳膠之第二流體之連續流饋送至該混合區域；

將包括微粒填料漿液之第三流體之連續流饋送至該混合區域；

允許該第一彈性體乳膠及該第二彈性體乳膠與該微粒填料凝結；

自該凝結物反應器之排出端排出彈性體複合物之流；  
及

其中該第一彈性體乳膠與該第二彈性體乳膠不相容。

7. 如請求項6之方法，其中該第一彈性體乳膠包括天然橡膠乳膠。
8. 如請求項6或7之方法，其中該第二彈性體乳膠包括合成彈性體乳膠。
9. 如請求項6之方法，其中該微粒填料包括碳黑。
10. 如請求項6之方法，其中該第一流體及該第二流體與該第三流體組合以形成混合物，且其中該第一流體及該第二流體大致同時與該第三流體組合。
11. 一種藉由如下方法製備之彈性體複合物，該方法包括：

將包括第一彈性體乳膠之第一流體之連續流饋送至凝結物反應器之混合區域；

將包括第二彈性體乳膠之第二流體之連續流饋送至該混合區域；

將包括微粒填料漿液之第三流體之連續流饋送至該混合區域；

允許該第一彈性體乳膠及該第二彈性體乳膠與該微粒填料凝結；

自該凝結物反應器之排出端排出彈性體複合物之流；  
及

其中該第一彈性體乳膠與該第二彈性體乳膠不相容。

12. 如請求項11之彈性體複合物，其中該第一彈性體乳膠包括天然橡膠乳膠。
13. 如請求項11或12之彈性體複合物，其中該第二彈性體乳膠包括合成彈性體乳膠。
14. 如請求項11之彈性體複合物，其中該微粒填料包括碳黑。
15. 如請求項11之彈性體複合物，其中該第一流體及該第二流體與該第三流體組合以形成混合物，且其中該第一流體及該第二流體大致同時與該第三流體組合。
16. 如請求項11之彈性體複合物，其中該第一流體與該第三流體組合以形成混合物，且其中該第二流體與該混合物組合。

八、圖式：

公 告 本

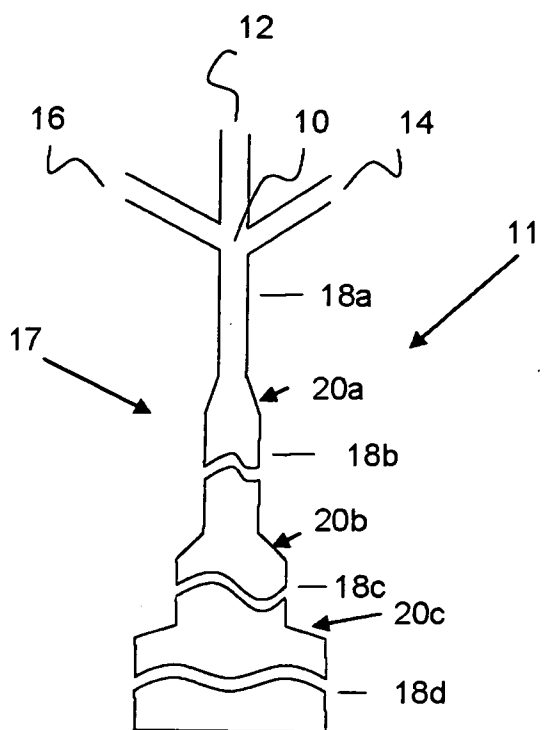


圖 1

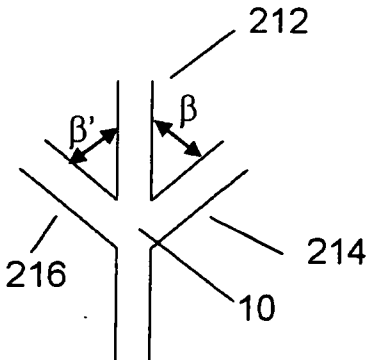


圖 2A

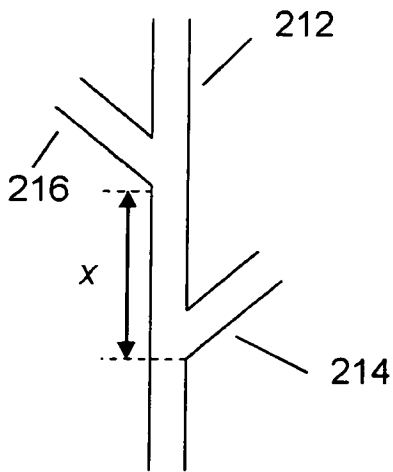


圖 2B

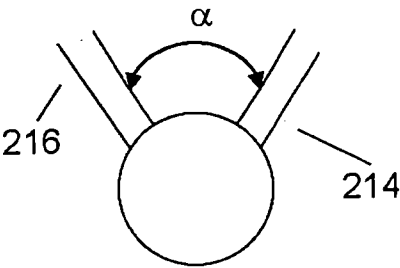


圖 3

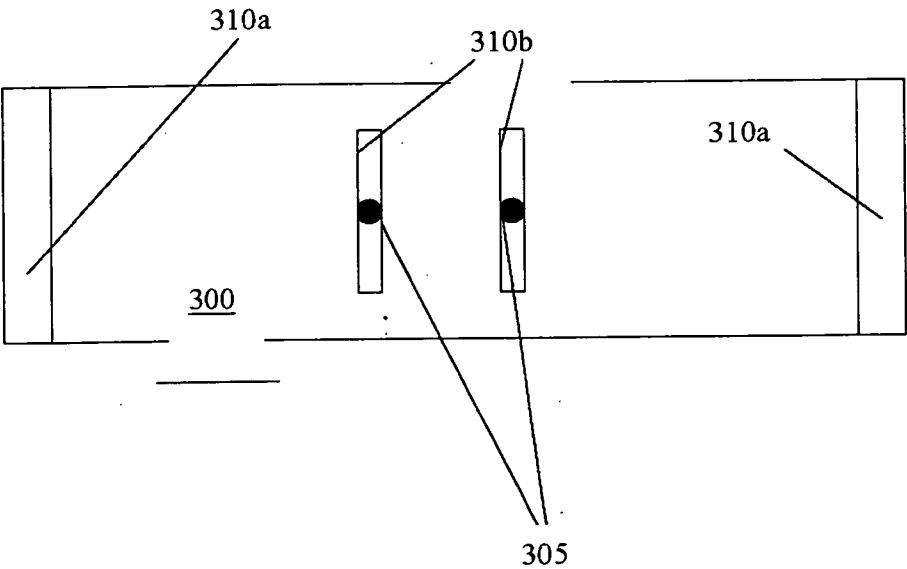


圖 4

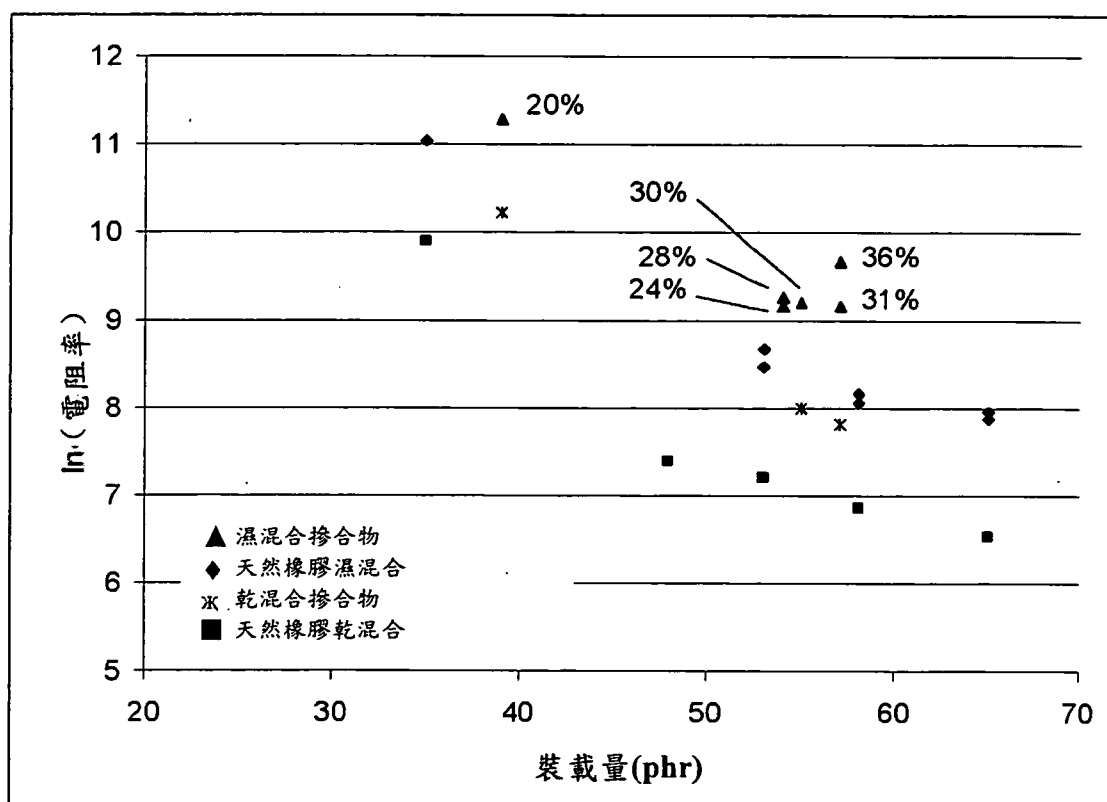


圖 5