

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6669851号  
(P6669851)

(45) 発行日 令和2年3月18日 (2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月2日 (2020.3.2)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8J 3/215 (2006.01)** CO8J 3/215 CEQ  
**CO8J 5/00 (2006.01)** CO8J 5/00

請求項の数 14 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2018-501207 (P2018-501207)	(73) 特許権者	391010758
(86) (22) 出願日	平成28年7月13日 (2016.7.13)		キャボット コーポレイション
(65) 公表番号	特表2018-524451 (P2018-524451A)		CABOT CORPORATION
(43) 公表日	平成30年8月30日 (2018.8.30)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/042081		210-2019, ボストン, トゥー シ
(87) 国際公開番号	W02017/011548		ーポート レーン, スイート 1300
(87) 国際公開日	平成29年1月19日 (2017.1.19)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成30年2月26日 (2018.2.26)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	62/192,891	(74) 代理人	100123582
(32) 優先日	平成27年7月15日 (2015.7.15)		弁理士 三橋 真二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100195213
			弁理士 木村 健治
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカで補強されたエラストマー複合材の製造方法およびそれを含む製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程を含むシリカエラストマー複合材の製造方法であって、

(a) シリカの不安定化された分散液を含む少なくとも第1の流体の圧力下での連続した流れ、およびエラストマーラテックスを含む少なくとも第2の流体の連続した流れを提供する工程、前記シリカの不安定化された分散液を含む前記第1の流体は、30mV未満のゼータ電位の大きさを有する；

(b) 前記シリカエラストマー複合材中に約15phr～約180phrのシリカ含有量が生じるように第2の流体の体積流量に対して相対的な第1の流体量の体積流量を提供する工程；

(c) 前記第1の流体の流れおよび前記第2の流体の流れを、前記シリカを前記エラストマーラテックス中に分配して、固体のシリカ含有の連続したゴム相もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れを得るのに十分なエネルギーの衝撃で混合する工程、を含んでなる方法。

【請求項 2】

工程(a)中の前記第1の流体が、少なくとも1種の塩および/または少なくとも1種の酸を更に含む、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記相対的な体積流量が、0.4:1～3.2:1の第1の流体の第2の流体に対する体積流量比であり、かつ前記シリカの不安定化された分散液が、少なくとも1種の塩を含

む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記相対的な体積流量が、0.2 : 1 ~ 2.8 : 1 の第 1 の流体の第 2 の流体に対する体積流量比であり、かつ前記シリカの不安定化された分散液が、少なくとも 1 種の酸を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記エラストマーラテックスが、塩基を含み、前記シリカの不安定化された分散液が少なくとも 1 種の酸を含み、そして前記第 1 の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第 2 の流体中の前記塩基に対するモル比が、1 ~ 4.5 である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記シリカの不安定化された分散液が少なくとも 1 種の酸を含み、そして前記第 2 の流体中に存在する前記エラストマーラテックスが、前記エラストマーラテックスの質量を基準として約 0.3 質量% ~ 約 0.7 質量% のアンモニア濃度を有しており、そして前記第 1 の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第 2 の流体中のアンモニアに対するモル比が、少なくとも 1.1 である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記シリカの不安定化された分散液が、約 6 質量% ~ 約 35 質量% のシリカを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記シリカの不安定化された分散液が、少なくとも 1 種の塩を含み、前記不安定化された分散液中の塩イオン濃度が、約 10 mM ~ 約 160 mM である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記シリカの不安定化された分散液が少なくとも 1 種の酸を含み、前記不安定化された分散液中の酸濃度が約 200 mM ~ 約 1000 mM である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記方法が、前記シリカの分散液の pH を低下させることによって、シリカの分散液を不安定化させて、工程 (a) で提供される前記シリカの不安定化された分散液を形成する工程を更に含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

前記シリカエラストマー複合材を、更なるエラストマーと混合して、エラストマー複合材混合物を形成する工程を更に含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

以下の工程、

(a) 請求項 1 記載の方法を行う工程、および、

(b) 前記シリカエラストマー複合材を、他の成分と混合して、ゴム配合物を形成する工程、前記他の成分は、少なくとも 1 種の酸化防止剤、硫黄、エラストマーラテックス以外のポリマー、触媒、エクステンダー油、樹脂、カップリング剤、1 種もしくは 2 種以上の更なるエラストマー複合材、または補強用充填剤、またはそれらのいずれかの組み合わせを含む、

を含むゴム配合物の製造方法。

【請求項 13】

タイヤ、成型物、マウント、ライナー、コンベヤ、シール、またはジャケットから選択されたゴム物品の製造方法であって、以下の工程、

(a) 請求項 1 記載の方法を行う工程、および、

(b) 前記シリカエラストマー複合材を、他の成分と配合して配合物を形成する工程、および、

(c) 前記配合物を加硫して、前記ゴム物品を形成する工程、を含む方法。

【請求項 14】

天然ゴム中に分散された、ゴム 100 部当たりに少なくとも 40 部 (phr) のシリカ

10

20

30

40

50

および少なくとも40質量%の水性流体を含む固体のシリカ含有の連続したゴム相の物品であって、長さ寸法(L)を有し、前記固体のシリカ含有の連続したゴム相の物品が、破断することなく、(L)の130~150%まで延伸することができる、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカエラストマー複合材の製造方法に関する。より具体的には、本発明は、湿式マスターバッチ法によって形成されたシリカ補強エラストマー複合材に関する。

【背景技術】

【0002】

商業的に重要な多くの製品がエラストマー複合材で造られており、粒子状補強材料が種々の合成エラストマー、天然ゴムまたはエラストマー混合物のいずれかの中に分散されている。例えば、カーボンブラックおよびシリカは、天然ゴムまたは他のエラストマー中に補強剤として広範囲に用いられている。マスターバッチ、すなわち、補強材料、エラストマー、および種々の随意選択的な添加剤、例えばエキстенダー油の予備混合物を生成することが一般的である。商業的に重要な多くの製品が、そのようなエラストマー組成物で形成される。そのような製品としては、例えば、車両用タイヤが挙げられ、そこでは異なるエラストマー組成物を、トレッド部、サイドウォール、ワイヤスキムおよびカーカスに用いることができる。他の製品としては、例えば、エンジンマウントブシュ、コンベアベルト、フロントガラスワイパ、シール、ライナー、車輪、バンパなどが挙げられる。

【0003】

粒子状補強剤のゴム配合物中の良好な分散は、良好な品質と一貫した製品性能を得るための最も重要な目的の1つとしてしばしば認識されており、そして分散品質を向上させるための方法の開発に相当な努力が払われてきている。マスターバッチおよび他の混合操作は、混合効率および分散品質へ直接の影響を有している。一般に、例えば、カーボンブラックがゴムを補強するのに用いられる場合には、許容可能なカーボンブラックのマクロ分散は、しばしば乾式混合マスターバッチで得ることができる。しかしながら、乾式混合プロセスによるシリカの高品質、均一な分散は、困難を引き起こし、そして種々の解決策、例えば「高分散性シリカ」または「HDS」流動性顆粒の形態の沈降シリカなどがこの問題に取り組むために業界によって提供されてきている。より強力な混合は、シリカ分散を向上させることができるが、しかしながら、充填剤が分散されるエラストマーを劣化する可能性もある。このことは、機械的/熱的分解を高度に受け易い天然ゴムの場合には特に問題である。

【0004】

乾式混合法に加えて、エラストマーラテックもしくはポリマー溶液およびカーボンブラックもしくはシリカスラリーを、攪拌タンクへと供給することが知られている。そのような「湿式マスターバッチ」法は、天然ゴムラテックスおよび乳化された合成エラストマー、例えばスチレンブタジエンゴム(SBR)で用いることができる。しかしながら、この湿式法は、充填剤がカーボンブラックである場合には有望さを示すが、一方で、この湿式法は、充填剤がシリカである場合には、許容できるエラストマー複合材を得るには難題をもたらす。湿式マスターバッチを生成するための具体的な技術、例えば米国特許第6,048,923号明細書(ここに参照することによって本明細書の内容とする)中に開示されている技術は、シリカ粒子を唯一の、または主要な補強剤として用いてエラストマーを生成するためには効果的ではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、湿式マスターバッチプロセスで、シリカをエラストマー複合材中に混合する方法、例えば、シリカ粒子を、唯一または主要な補強剤として含む許容できるエラストマー複合材を得るように、連続的な、高エネルギー衝突条件下で、2種の流体を互いに混合す

10

20

30

40

50

るのに用いる方法、を向上させる必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の特徴は、シリカの使用を可能にし、そして更に所望のシリカエラストマー複合材を得る湿式マスターバッチプロセスを用いてエラストマー複合材を生成する方法を提供することである。

【0007】

それらのおよび他の利点を得るために、そして本発明の目的に従って、ここに例示され、そして広範囲に説明されているように、本発明は、エラストマー複合材を形成する湿式マスターバッチプロセスでのシリカの制御された、そして選択的な配置または導入に関する。

10

【0008】

本発明は、エラストマーラテックスを含む流体の使用、および粒子状シリカの不安定化された分散液を含む付加的な流体の使用を含むが、それらには限定されない、湿式マスターバッチプロセスでのエラストマー複合材を製造方法に関する。これらの2種の流体は、連続した流動状態および選択された速度の下で互いに混合される。この混合によって、シリカは、エラストマーラテックス内に分散され、そして、同時に（もしくはほぼ同時に）、このエラストマーラテックスは、液体から固体もしくは半固体のエラストマー複合材、例えば固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相へと変換される。このことは、一方の流体が他の流体に、エラストマー中へのシリカ粒子の均一で、そして緊密な分配を引き起こすのに十分なエネルギーで、衝撃を与えるために、例えば、約2秒間以下、例えば数分の1秒間で起こることができる。このマスターバッチプロセスにおけるシリカの不安定化された分散液の使用は、所望の性質を備えたエラストマー複合材の形成を可能にする。

20

【0009】

本発明は、本発明のプロセスのいずれか1つもしくは2つ以上から形成されるエラストマー複合材に更にに関する。また、本発明は、本発明のエラストマー複合材から作られた、または本発明のエラストマー複合材を含む物品に関する。

【0010】

上記の包括的な説明および以下の詳細な説明は、例示および説明のためだけのものであり、そして特許請求した本発明の更なる説明を与えることを意図されていることが理解されなければならない。

30

【0011】

添付の図面は、本願に組み入れられそして本願の一部を構成しており、本発明の種々の特徴を説明し、そして本明細書とともに、本発明の原理を説明するように供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1(a)、1(b)および1(c)は、本発明で用いることができる例示的な混合装置であり、そして例の幾つかで用いられた混合装置を説明する図である。

【0013】

40

【図2】図2は、本発明の態様によるエラストマー複合材の形成、そしてそのようなエラストマー複合材を備えたゴム配合物の製造において生じることができる種々の工程のブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、連続の、高速の、湿式マスターバッチプロセスでの、シリカのエラストマーラテックス中への選択的および戦略的導入に関する。このプロセスは、半密閉反応区画、例えばの管状混合チャンバまたは、そのようなプロセスを、制御された体積流量および速度パラメータの下で実施するために好適な装置の他の混合チャンバ中で実施することができ、この選択的および戦略的なシリカの使用以外では得ることができない有益な性質をも

50

たらず。ここでより詳細に説明されるように、「選択的に」、本発明ではシリカの不安定化された分散液を使用している。そして、「戦略的な」導入によって、本発明は、少なくとも2種の別個の流体を用い、一方の流体はエラストマーラテックスを含み、そして他の流体はシリカの不安定化された分散液を含む。この2種の流体は、反応区画、例えば半密閉反応区画中にポンプ送液または移送されることができる。この2種の流体は、連続的な流動条件下、ならびに選択された体積流量および速度条件下で、混合されることができる。選択された差速条件での圧力下でのこの混合は、エネルギーが十分であり、シリカは、2秒間以下、例えばミリ秒間でエラストマーラテックス内に分配されることができ、そしてこのエラストマーラテックスは、液体から固体相、例えば固体または半固体のシリカ含有連続したゴム相の形態のシリカエラストマー複合材へと転換される。

10

**【0015】**

本発明は、部分的には、以下の工程を含む、から本質的になる、からなる、または包含する、シリカエラストマー複合材の製造方法に関する。

(a) シリカの不安定化された分散液を含む少なくとも第1の流体の圧力下の連続流を準備し、そしてエラストマーラテックスを含む第2の流体の連続流を準備する工程、

(b) 約15phr～約180phrのシリカ含有量を有するエラストマー複合材を生じるように、第1の流体および第2の流体の体積流量を調整する工程、ならびに、

(c) 第1の流体流および第2の流体流を(例えば、半密閉反応区間中で)、シリカをエラストマーラテックス内に分配させるのに十分な衝撃で混合して、固体のシリカ含有の連続したゴム相または半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れを得る工程。この方法は、エラストマーラテックスを、液体から、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れに変換する。シリカ含有の連続したゴム相は、固体または半固体のシリカ含有の連続したゴム相の実質的な連続流として回収することができる。

20

**【0016】**

本発明の方法についての更なる詳細および/または選択肢が以下に記載されている。

**【0017】**

ここで用いられる「シリカ」は、粒子状二酸化ケイ素、または二酸化ケイ素で被覆された粒子を意味し、そしていずれかの形態の沈降シリカ、例えば高分散性(HDS)顆粒、非-HDS顆粒、シリカ凝集体およびシリカ粒子；コロイド状シリカ；ヒュームドシリカ；およびそれらのいずれかの組み合わせを含んでいる。そのような二酸化ケイ素または二酸化ケイ素被覆粒子は、シリカ表面に結合した(結合した(例えば、化学的に結合した))または付着した(例えば、吸着した)官能基を含むように化学的に処理されていることができる。従って、「シリカ」は、シリカあるいはシリカに結合または付着した官能基を有するシリカから実質的になる表面を有するいずれかの粒子を含んでいる。

30

**【0018】**

ここで用いられる「分散液」は、水性流体中の固体粒子の安定な懸濁液を意味し、その粒子の表面での電荷は、粒子の集塊を防止し、そしてこの分散液は30mV以上のゼータ電位の大きさによって特徴付けられる。

**【0019】**

ゼータ電位は、流体中に分散された荷電粒子、例えばシリカ粒子、の安定性を測定するために用いられる。ゼータ電位の測定は、例えば $\pm 2$ mVの変動を有することができ、そしてここで用いられるのは、ゼータ電位の大きさは、その数の絶対値を表し、例えばマイナス30mVのゼータ電位値は、マイナス10mVのゼータ電位値よりも大きな大きさを有している。

40

**【0020】**

ここで用いられている「不安定化された分散液」は、水性流体中の固体粒子の懸濁液を意味し、ここでこの粒子の表面における電荷は、薬品の存在によって、または固体粒子の処理によって低下され、そして30mV未満のゼータ電位の大きさ、またはより好ましくは28mV未満、もしくは25mV未満のゼータ電位によって特徴付けられる。この水性流体は、水、水混和性流体(例えば、アルコールまたはエーテル)、部分的に水混和性の

50

流体、または少なくとも水混和性もしくは部分的に水混和性の流体を含む流体の混合物であることができる。

【0021】

ここで用いられる用語「シリカスラリー」および「分散液」は、水性流体中のシリカの分散液を意味し、ここでシリカの表面における電荷は、粒子の集塊を防止し、そしてこの分散液は少なくとも30 mVの大きさを有するゼータ電位値によって特徴付けられる。シリカスラリーまたは分散液は、シリカ表面上の電荷を低減させる、十分な薬剤での処理によって、またはシリカの処理によって不安定化されることができ、そして結果としてもたらされた不安定化されたシリカスラリー（または不安定化されたシリカ分散液）は、30 mV未満のゼータ電位の大きさによって特徴付けられる。

10

【0022】

ここで用いられる用語「均一」および「均一に」は、当業者には慣用されており、例えば粒子状充填剤の、体積のいずれかの所定の割合またはパーセンテージ（例えば、5%）における、成分の濃度が、問題の材料、例えばエラストマー複合材または分散液の全体積中のその成分の濃度と同じ（例えば、2%以内）ことを意味することが意図されている。当業者は、必要であれば、種々の位置（例えば、表面の近傍または塊中のより深部）から採取された幾つかの試料を用いての、その成分の濃度の測定によって、この材料の統計的な均一性を検証することができるであろう。

【0023】

ここで用いられた「シリカエラストマー複合材」は、補強量（例えば、約15 phr～約180 phr）の分散されたシリカを含むまとまった（coherent）ゴムのマスターバッチ（補強材料、エラストマー、および種々の随意選択的な添加剤、例えばエクステンダー油の予備混合物）を意味する。シリカエラストマー複合材は、随意選択的な更なる成分、例えば酸、塩、酸化防止剤、老化防止剤、カップリング剤、少量（例えば、全粒子の10質量%以下）の他の粒子、加工助剤および/またはエクステンダー油、またはそれらのいずれかの組み合わせを含むことができる。

20

【0024】

ここで用いられる「固体のシリカ含有の連続したゴム相」は、連続的なゴム相と均一に分散されたシリカの相、および、例えば90質量%以下の、水性流体を有する複合材を意味する。固体のシリカ含有の連続したゴム相は、連続したローブまたはウォーム（worm）の形態であることができる。圧縮された場合には、それらの物品は、水を放出する。固体シリカ含有の連続したゴム相は、随意選択的に、更なる成分、例えば酸、塩、酸化防止剤、カップリング剤、少量の他の粒子（例えば、全粒子の10質量%以下）および/または加工油、またはそれらのいずれかの組み合わせを含むことができる。

30

【0025】

ここで用いられる「半固体のシリカ含有の連続したゴム相」は、シリカ含有の連続したゴム相を有する、ペースト状の粘稠性を有する複合材を意味する。半固体の製品は、ゴムの連続相を有しており、そのゴム相の全体に亘って均一に分配された、閉じ込められたシリカを有している。半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、ペースト状またはゲル状材料を固体のシリカ含有の連続したゴム相に進化させるように選択された1つもしくは2つ以上の続いて起こる操作での更なる取扱いで、まとまって維持され、そして水を放出し、一方で、固形分を維持する。

40

【0026】

ここで用いられる「まとまった（coherent）」材料は、多くのより小さい部分の付着によって生成された実質的に一体の形態で存在する材料、例えば、多くの小さなゴム粒子の互いの付着によって生成された、弾性の、ゴムの固体の塊である。

【0027】

ここで用いられる「連続流」は、供給源（例えば、タンク）からの、中断なしの、流体の安定した、または一定の流れである。しかしながら、流れの一次的な中断（例えば、1秒間または数分間）はなお、連続流であると考えられることが理解されなければならな

50

い（例えば、種々の供給物保持領域、例えばタンクなど、からの供給の切り替え、または下流の単位プロセスもしくは装置のメンテナンスに適合するための流れの中断）。

【0028】

エラストマー複合材は、エラストマーラテックスおよびシリカの不安定化された分散液の液体混合物を含む連続流プロセスで生成することができる。いずれかの装置、または設備またはシステムを、その装置、設備またはシステムが、エラストマーラテックスおよび不安定化されたシリカ分散液の液体混合物が連続流条件下で、そして制御された体積流量、圧力、および速度条件下で、混合されるように運転することができる限りにおいて、用いることができ、図1(a)、(b)もしくは(c)に示された設備、またはいずれかの種類のエダクターもしくはエゼクタ、または少なくとも2つの液体の流れの連続流を、制御された体積流量、圧力、および速度条件下で、反応区画中へ、および反応区画を通して、混合するように配置されたいずれかの他の装置が挙げられるが、それらには限定されない。米国特許出願公開第2011/0021664号明細書、米国特許第6048923号明細書、国際公開第2011/034589号、国際公開第2011/034587号、米国特許出願公開第2014/0316058号明細書、および国際公開第2014/110499号（それぞれを参照することによって本明細書の内容とする）に記載された設備もまたを、用いることができ、または本明細書のプロセスに適用することができる。また、エゼクタおよびエダクターまたはサイホン、例えばウォータジェットエダクターまたはスチームジェットサイホンも用いることができる（例えば、Schutte & Koerting (Trevose、ペンシルベニア州)から商業的に入手可能なもの）。

【0029】

この設備は、体積流量、圧力および速度を制御するために、種々の供給タンク、パイプ、バルブ、メータおよびポンプを含むことができる。更に、図1(a)、(b)および(c)の入口(3)に示されているように、シリカスラリーの速度を制御するために、種々の種類および大きさのノズルあるいは他のオリフィスサイズ制御要素(3a)を用いることができる。反応区画(13)の体積寸法は、流体およびエラストマー複合材の所望の体積流量を提供するように選択することができる。エラストマーラテックスを反応区画へと供給する入口(11)は、異なる体積流量および速度を提供するためにテーパーをつけることができる。装置は、反応区画に導くオリフィスにおいて、いずれのテーパーもなしに、均一な直径の入口(11)を含むことができる。

【0030】

本方法では、エラストマーラテックスと、例えば、圧力下で、ジェットとして供給されるシリカの不安定化された分散液を含む付加的な流体とを含む流体は、連続流条件の下で、そして選択された体積流量、圧力および速度の下で、この2つの流体を迅速に、そして緊密に混合するように、互いに混合される。例えば、半密閉された空間での圧力下でのこの混合は、シリカがエラストマーラテックスの全体に亘って分布し、同時に、エラストマーラテックスが液体から固体もしくは半固体相へと変換される、すなわち、ラテックスの、液体から固体への転換、または凝固が起こり、分配されたシリカおよび水をゴム中に捕捉して、そして固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を、反応区画の外（例えば、図1(a)～(c)における底部(7)の開口部から）への連続もしくは半連続流中に形成する、というようなものである。この時点で、この製品は、シリカ粒子を含む連続的なゴム相のエラストマー複合材、シリカ含有のまとまったゴム、またはシリカエラストマー複合材と考えることができる。シリカ粒子は、所望の製品を得るために先ずエラストマーラテックス中に分配されなければならない、そしてそのシリカ分配の直後に液体から固体相への転換が続くことが信じられる。しかしながら、これらの流体の混合速度の連続した、そして極めて速い速度（すなわち、2秒間未満、1秒間未満、0.5秒間未満、0.25秒間未満、0.1秒間未満またはミリ秒間の水準）、および反応区画内の比較的小さい体積の流体（例えば、10～500ccの水準の流体体積）の高エネルギーのそして緊密な混合で、シリカ粒子の分配とエラストマーラテックスの液体から固体相への転換の並行した工程が、ほぼ同時に起こることができる。ここで用いられる「反応区画」は、緊密な混合が、混合物の凝固と共に起こる区画である。この混合物は、反応区画を通して

、そして出口（ 7 ）へと移動する。

【 0 0 3 1 】

エラストマー複合材を調製する例示的な方法は、シリカの不安定化された分散液を含む第 1 の流体とエラストマーラテックス（例えば、天然ゴムラテックス）を含む第 2 の流体を、反応区画へと同時に供給することを含んでいる。シリカの不安定化された分散液を含む第 1 の流体は、その体積を基準とした流量で供給することができ、そしてエラストマーラテックスを含む第 2 の流体は、その体積を基準とした流量（すなわち、体積流量）で供給することができる。第 1 の流体、第 2 の流体のいずれかの体積流、または第 1 および第 2 の流体の両方は、ゴム 1 0 0 質量部当たり 1 5 ~ 1 8 0 質量部（p h r）（例えば、3 5 ~ 1 8 0 p h r、2 0 p h r ~ 1 5 0 p h r、2 5 p h r ~ 1 2 5 p h r、2 5 p h r ~ 1 0 0 p h r、3 5 ~ 1 1 5 p h r、または 4 0 p h r ~ 1 1 5 p h r、または 4 0 p h r ~ 9 0 p h r など）のシリカ含有量を有するエラストマー複合材をもたらすように、調整または供給することができる。シリカの不安定化された分散液を含む流体は、本明細書中のいくつかの態様において第 1 の流体と表される場合がある。この流体は、エラストマーラテックスを含む流体とは別個の流体である。いずれの流体も、1 つの入口もしくは注入箇所を通して、または 2 以上の入口もしくは注入箇所を通して導入することができる。

10

【 0 0 3 2 】

第 1 の流体（不安定化されたシリカ分散液）の第 2 の流体（ラテックス流体）に対する体積流量比は、所望のエラストマー複合材が形成されることを許容するように、調整することができる。そのような体積流量比の例としては、0 . 4 : 1（第 1 の流体の第 2 の流体に対する比）~ 3 . 2 : 1、0 . 2 : 1 ~ 2 : 1 などが挙げられるが、それらには限定されない。第 1 の流体と第 2 の流体との間の体積流量比は、いずれかの手段または技術によって調整することができる。例えば、第 1 または第 2 の流体の、あるいは両方の体積流量は、a ) 体積流量を増加させること、b ) 体積流量を減少させること、および / または c ) 流体の流量を、互いに対して調整すること、によって調整することができる。第 1 の流体の流れに加えられる、物理的な密閉によって生じる圧力は、高速のジェット形成を引き起こし、それが不安定化されたシリカ分散液の、エラストマーラテックスとの混合が、迅速に、例えば数分の 1 秒間のうちに、起こることを可能にする。例として、2 つの流体が混合され、そして液体から固体相への転換が起こる間の時間は、ミリ秒間の水準（例えば、約 5 0 m s ~ 約 1 5 0 0 m s または約 1 0 0 m s ~ 約 1 0 0 0 m s）であることができる。流体の与えられた選択によっては、第 1 の流体の速度が、これらの流体を十分に混合するには遅過ぎるか、または滞留時間が短過ぎる場合には、固体ゴム相および固体製品流は発達しない可能性がある。本プロセスの継続時間が長過ぎる場合には、反応区画内で背圧が起こる可能性があり、そして材料の連続流が停止する。同様に、第 1 の流体の速度が速過ぎ、そしてこのプロセスの継続時間が短過ぎる場合には、固体ゴム相および固体製品流は、発達しない可能性がある。

20

30

【 0 0 3 3 】

前記のように、第 1 の流体（不安定化されたシリカスラリー）および第 2 の流体（ラテックス）の相対的体積流量は、調整することができ、そして少なくとも 1 種の塩が不安定化剤として用いられた場合には、不安定化されたシリカスラリーのエラストマーラテックスに対する体積流量比を、0 . 4 : 1 ~ 3 . 2 : 1 になるように調整することが好ましい。他の流量比も用いることができる。

40

【 0 0 3 4 】

少なくとも 1 種の酸が不安定化剤として用いられる場合には、不安定化されたシリカスラリーのエラストマーラテックスに対する体積流量比を、0 . 2 : 1 ~ 2 : 1 になるように調整することが好ましい。他の流量比も用いることができる。

【 0 0 3 5 】

エラストマーラテックスは、少なくとも 1 種の塩基（例えば、アンモニア）を含むことができ、そしてシリカの不安定化された分散液は、少なくとも 1 種の酸の添加で得ること

50



ができ、ここで第1の流体（シリカ）中の酸と、第1の流体（ラテックス）中の塩基（例えば、アンモニア）とのモル比は、少なくとも1.0、または少なくとも1.1、または少なくとも1.2、例えば1~2、または1.5~4.5である。塩基は、エラストマーラテックス中に種々の量、例えば0.3質量%~約0.7質量%（エラストマーラテックスの全質量を基準として）の範囲が挙げられるがそれらには限定されない範囲、またはこの範囲より少ない、もしくは多い他の量、で存在することができる。

#### 【0036】

不安定化されたシリカ分散液は、反応区域へと、連続した、高速、例えば約6 m/s ~ 約250 m/s、または約30 m/s ~ 約200 m/s、または約10 m/s ~ 約150 m/s、または約6 m/s ~ 約200 m/sの注入された流体のジェットとして供給されることができ、そしてエラストマーラテックスを含む流体は、比較的到低速、例えば、約0.4 m/s ~ 約1.1 m/s、または0.4 m/s ~ 約5 m/s、または約1.9 m/s ~ 約1.1 m/s、または約1 m/s ~ 約10 m/s、または1 m/s ~ 約5 m/sで供給することができる。これらの流体の速度は、流体間の混合を最適化するため、そしてエラストマーラテックスの速い凝固のために選択される。反応区画内に供給されるエラストマーラテックスの速度は、好ましくは、不安定化されたシリカスラリーとのより良い混合のために乱流を発生させるのに十分に高くなければならない。しかしながら、エラストマーラテックスの速度は、ラテックスが、それが不安定化されたシリカスラリーと良好に混合される前に、せん断によって凝固しないように、低く保たなければならない。更に、エラストマーラテックスの速度は、高剪断によるラテックスの凝固からの、ラテックス供給ラインの閉塞を防止するように、エラストマーラテックスが反応区画中に入る前に十分に低く保持されなければならない。同様に、不安定化されたシリカ分散液の速度の最適化された範囲もまた存在する。不安定化されたシリカスラリーの速度が速過ぎる場合には、シリカ粒子の剪断に誘導された凝集速度が、シリカ粒子とエラストマーラテックス粒子との間の適切な、均一な混合を可能にするには高過ぎる可能性があることが理論付けられる。

#### 【0037】

シリカ粒子の凝集およびネットワークの形成によるせん断増粘はまた、不安定化されたシリカスラリーの乱流を減少させ、そしてシリカとラテックスとの間の混合に悪影響を及ぼす可能性がある。一方で、不安定化されたシリカスラリーの速度が低過ぎる場合には、シリカ粒子とエラストマーラテックス粒子との間で十分に混合されない可能性がある。好ましくは、反応区画中に入る流体の少なくとも1つは、乱流を有している。一般に、典型的な不安定化されたシリカ分散液の、典型的なエラストマーラテックスに対するはるかに高い粘度のために、エラストマーラテックスとの混合、およびラテックスの迅速な凝固のための良好な流体力学を発生させるために、不安定化されたシリカ分散液のはるかに高い速度が必要とされる。不安定化されたシリカ分散液のそのように高い速度の流れは、反応区画中にキャビテーションを引き起こして、流体の迅速な混合およびエラストマーラテックス中のシリカ粒子の分配を高める。不安定化されたシリカ分散液の速度は、異なる体積流量、または異なるノズル、または不安定化されたシリカ分散液を含む第1の流体を供給する入口(3a)における異なるノズルもしくは先端(直径がより大きいまたはより小さい)によって変えることができる。不安定化されたシリカ分散液の速度を増加させるためのノズルの使用で、不安定化されたシリカ分散液は、約30 psi ~ 約3000 psi、または約30 psi ~ 約200 psi、または約200 psi ~ 約3000 psi、または約500 psi ~ 約2000 psiの範囲の圧力、あるいはエラストマーラテックスを含む流体に適用される圧力よりも少なくとも2倍高い、または2~100倍高い、相対圧力の下で、供給することができる。エラストマーラテックスの第2の流体は、例えば、約20 psi ~ 約30 psiの範囲の圧力で、供給することができる。第1の流体の供給システム中の圧力は、約500 psi以下であることができる。

#### 【0038】

ここに記載された製造変数、例えば不安定化されたシリカスラリー流体の速度、ラテックス流体の速度、不安定化されたシリカスラリーとラテックス流体との相対流量、不安定

10

20

30

40

50

化剤、例えば塩および/または酸の濃度、不安定化されたスラリー中のシリカ濃度、ラテックス中のゴムの質量%、ラテックス中のアンモニア濃度および/または酸（存在する場合に）のアンモニアに対する比率、を基にして、所望のシリカ含有量の範囲に亘って、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成を制御する、得る、および/または予測することが可能である。従って、本プロセスは、最適化された範囲の変数に亘って実施することができる。従って、a) 一方または両方の流体の速度、b) これらの流体の体積流量比、c) シリカの不安定化された性質、d) 不安定化されたシリカ分散液の粒子状シリカの濃度、例えば、6 ~ 35 質量%、ならびに e) ラテックスの乾燥ゴム含有量、例えば 10 ~ 70 質量% は、エラストマーラテックスの液体から固体への変換を引き起こし、そしてシリカのゴムに対する選択的な比率で、シリカをラテックス中に均一に分散させるように、高衝撃条件下での混合を可能にすることができ、そして従って固体または半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れを形成する。固体または半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れの回収は、材料の固体または半固体流れの回収のためのいずれかの慣用の技術で達成することができる。この回収は、固体または半固体の流れが、容器またはタンクまたは他の貯槽装置中へ入ることを可能にすることができる。そのような容器または貯蔵装置は、製品のより弾性状態への更なる凝固をもたらすように塩もしくは酸またはその両方の溶液を含むことができる。例えば、この回収は、この固体流の、他の処理領域または更なる処理のための装置への移送またはポンプ移送であることができ、更なる処理の幾つかの選択肢がここに記載されている。この回収は連続式、半連続式、またはバッチ式であることができる。この反応区画の流出末端は、好ましくは半密閉式であり、そして大気開放されており、そして固体もしくは半固体のエラストマー複合材の流れは、好ましくは本プロセスの連続的な操作を可能とするように周囲圧力で回収される。

10

20

#### 【0039】

固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れは、多かれ少なかれ弾性の、ローブ状の「ウォーム (worms)」または小球の形態であることができる。固体のシリカ含有の連続したゴム相は、破断されることなしに、その初期の長さから、130 ~ 150 % まで伸ばされることができる。他の場合には、半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、非弾性の、粘稠なペーストまたはゲル状の材料の形態であることができ、それは弾性の性質を持つようになることができる。それぞれの場合において、産出物はまとまった (coherent) 流れる固体であり、その一貫性は、高度に弾性または若干弾性および粘稠であることができる。反応区画からの産出物は、反応区画中への、エラストマーラテックスとシリカの不安定化された分散液との継続している供給と一致する実質的に一定の流れであることができる。本プロセスにおける各工程、例えば流体の調製は、連続式、半連続式、またはバッチ式操作で実施することができる。結果としての固体または半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、連続式、半連続式、またはバッチ式の操作を含む、次の更なる処理工程にかけることができる。

30

#### 【0040】

本プロセスにおいて生成される固体または半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、水、または他の水性の流体、および当初の流体からの溶質を含んでおり、例えば、シリカエラストマー複合材の流れの全質量を基準として、約 40 質量% ~ 約 95 質量% の水、または 40 質量% ~ 約 90 質量% の水、または約 45 質量% ~ 約 90 質量% の水、または約 50 ~ 約 85 質量% の水含有量、または約 60 ~ 約 80 質量% の水を含むことができる。1つの選択肢として、そのような水含有量を含む固体または半固体のシリカ含有のゴム相を形成の後に、このプロセスは、所望のゴム特性を持つようにし、そしてゴム配合物を製造するように、好適な脱水および素練り工程ならびに配合工程にかけることができる。本プロセスの更なる詳細および他の後処理工程が、以下に説明されており、そして本発明のいずれかの態様において用いることができる。

40

#### 【0041】

半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、固体のシリカ含有の連続したゴム相に変換することができる。このことは、例えば、半固体のシリカ含有の連続したゴム相を、複合材

50

から水を除去する機械的な工程にかけること、および／またはこの半固体の材料を、例えば10分間～24時間以上の時間（例えば、反応区画からの回収の後にオフラインの場所で）静置すること、この半固体のシリカ含有の連続したゴム相を加熱して水分を除去すること（例えば、約50～約200の温度）、および／またはこの半固体の材料を、酸または付加的な酸、例えば酸浴、または塩もしくは付加的な塩、または塩浴、または酸と塩の組み合わせなどに曝露すること、によって行うことができる。それらの工程の1つまたは2つ以上または全てを用いることができる。事実、固体のシリカ含有の連続したゴム相が最初に、またはその後回収された場合でさえも、1つもしくは2つ以上または全ての工程を、更なる処理工程として用いることができる。

#### 【0042】

シリカスラリーの不安定化の程度は、少なくとも部分的には、シリカスラリー中の与えられたシリカ濃度およびラテックスの与えられた乾燥ゴム含有量に対して、シリカエラストマー複合材中に存在することができるシリカの量（例えば、その複合材中に捕捉され、そして均一に分配される）を決定する。より低い選択された目標のシリカのゴムに対する比（例えば15phr～45phr）では、不安定化剤の濃度は、シリカスラリー、そして最終的にシリカ／ラテックス混合物中で、急速に凝固し、そして半固体のシリカ含有の連続したゴム相を形成するには、十分に高くない可能性がある。更に、ここに記載したような適切なシリカおよびゴム濃度ならびに適切な相対流量を選択することは、固体もしくは半固体の製品を形成するための考慮すべき事柄である。例えば、不安定化されたスラリーのラテックスに対する比較的低い体積流量比では、不安定化されたシリカスラリー中の不安定化剤の量は、反応区画におけるエラストマーラテックスの急速な凝固を促進するには十分ではない可能性がある。通常は、与えられたエラストマーラテックスに対して、より低いシリカ充填量は、シリカスラリーの不安定化を増すことによって、および／または不安定化スラリー中のシリカの質量パーセントを低下させることによって達成することができる。

#### 【0043】

シリカの分散液が不安定化されている場合には、シリカ粒子は、凝集する傾向にある。シリカの分散液が、高度に不安定化され過ぎている場合には、シリカは、溶液から「分離する」可能性があり、そして好ましい態様における使用に好適ではなくなる。

#### 【0044】

不安定化が起こる場合には、シリカ上の表面電荷は、典型的には完全には取り除かれれない。しかしながら、しばしばシリカ粒子またはシリカ分散液が不安定化するように処理される場合には、等電点（IEP）は、負のゼータ電位から正のゼータ電位値に亘って交差する可能性がある。通常は、シリカについては、不安定化の間に、シリカ粒子の表面上の正味の電荷は低下し、そしてゼータ電位の大きさは低下する。

#### 【0045】

シリカエラストマー複合材中のより高いシリカのゴムに対する比率では、不安定化されたスラリー中のより高いシリカ濃度および／またはより高いシリカ流体のラテックス流体に対する体積流量比を選択することができる。シリカスラリーが一旦不安定化され、そして最初にラテックス流体と混合されると、その混合物が凝固しない場合には、第1の流体と第2の流体との体積流量比は、例えば、ラテックスの体積流量を低下させることによって、調整することができ、このことがエラストマー複合材中の、シリカのゴムに対するより高い比率を効果的にもたらす。存在するラテックスの量を調整するこの工程において、ラテックスの量は、全体の混合物中の不安定化剤の濃度の過剰な希釈を引き起こさない量である、もしくは、量となり、それによって所望の製品を、反応区画中の滞留時間内に形成することができる。エラストマー複合材中のシリカのゴムに対する所望に比率を得るために、種々の選択肢が利用可能である。1つの選択肢として、シリカスラリーの不安定化の水準を、例えば不安定化されたシリカスラリーのゼータ電位の大きさを低下させることによって（例えば、より多くの塩および／または酸を加えることによって）、増加させることができる。あるいは、1つの選択肢として、不安定化されたシリカスラリー中のシリカ

濃度は、例えば、不安定化されたシリカスラリー中のシリカ濃度を低下または増加させることによって、調整することができる。あるいは、1つの選択肢として、より高いゴム含有量を有するラテックスを用いることができ、あるいはラテックスはより低いゴム含有量に希釈することができ、またはラテックスの相対的な流量を増加させることができる。あるいは、1つの選択肢では、流量およびオリフィスサイズ（それぞれがそれぞれの流体の速度を制御または変化させることができる）または2つの流体の流れの相対的な方向を、反応区画中の混合された流体の滞留時間を短くする、または長くするように、および/または第1の流体の第2の流体への衝突の点における乱流の量および種類を変えるように、変更することができる。それらの選択肢の1つもしくは2つ以上を、プロセスパラメータを調整し、そしてエラストマー複合材中のシリカのゴムに対する目標のもしくは所望の比率を得るように用いることができる。

10

#### 【0046】

シリカスラリーの不安定化の量または水準が、シリカエラストマー複合材において、どのようなシリカのゴムに対する比率が得られるかを決定する主要な因子である。スラリー中のシリカを不安定化されるのに用いられる不安定化剤は、不安定化されたシリカスラリーが、反応区画内でエラストマーラテックスと混合された場合に、エラストマーラテックスの凝固を促進する役割を担うことができる。反応区画内のラテックスの凝固速度は、混合された流体中の不安定化剤の濃度に依存する可能性があることが理論付けられる。種々の条件下でシリカエラストマー複合材を生成する本プロセスの実施によって、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を生成するのに効果的な、混合の時点での、混合された流体の混合物中に存在する不安定化剤の閾値濃度を決定することができることが観察されている。固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を生じる閾値濃度を得るためのプロセス条件を選択するおよび調整する例が、以下の例中に記載されている。流体、体積流量、ならびに速度の所与の選択および構成における閾値濃度に等しくなくまたは超過していない場合には、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、通常は生成されない。

20

#### 【0047】

シリカスラリーの不安定化の最少の量は、30 mV未満（例えば、-29.9 mV～約29.9 mV、約-28 mV～約20 mV、約-27 mV～約10 mV、約-27 mV～約0 mV、約-25 mV～約0 mV、約-20 mV～約0 mV、約-15 mV～約0 mV、約-10 mV～約0 mVなどのゼータ電位）のゼータ電位の大きさによって表される。シリカスラリーが、このゼータ電位の範囲内に不安定化されている場合には、この不安定化されたスラリー中のシリカは、エラストマーラテックスと混合された場合に、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相へと組み込むことができる。

30

#### 【0048】

ラテックスを、シリカスラリーと混合する前に、ラテックスを不安定化させるのが望ましい可能性があるが、ラテックスを反応区画中に連続的にポンプ送液する時に存在する剪断条件のような剪断条件の下で、ラテックスの時期尚早の凝固を引き起こすことなくラテックス流体を前もって不安定化させることは難しい。しかしながら、不安定化されたシリカスラリー中で用いられる不安定化剤は、ラテックスの不安定化を高めるように、および/または不安定化されたシリカスラリーとラテックス流体とが一旦混合された時の不安定化剤の希釈を軽減するために、過剰の量で存在することができる。更なる選択肢として、特に高いシリカ濃度（例えば、シリカスラリー中で25質量%超）では、ラテックスの凝固を高めるように、幾らかの追加の不安定化剤を、反応区画内の不安定化されたシリカスラリーおよびエラストマーラテックスの混合物に、別個に加えることができる。

40

#### 【0049】

いずれかの理論によって拘束されることは望まないが、シリカエラストマー複合材を生成するプロセスは、2つの流体が混合され、そして相転換が起こる時に、約2秒間以下、例えば数分の1秒間に、ゴム粒子とシリカ凝集体の両方の相互侵入されたまとまったネットワークが形成され、封じ込められた水を有するそれらのネットワークを含む固体もしくは

50

は半固体の材料をもたすことが信じられる。そのような高速のネットワークの形成は、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の連続的な生成を可能にする。不安定化されたシリカスラリーが、エラストマーラテックスと混合されるように入力ノズルを通過する時の剪断で誘導されるシリカ粒子の凝集は、ゴムマスターバッチ中に独特の、均一な粒子の配置を生じさせること、およびシリカ粒子がゴム内部に、シリカとゴム粒子との間のヘテロ凝固を通して、捕捉されることに有用である可能性があることが理論付けられる。そのような相互侵入されたネットワークなしに、分散されたシリカ粒子を、ウォーム、または固体片の形態、例えば40～95質量%の水を封じ込め、そして全てもしくは大部分のシリカを次の、圧搾することおよび高エネルギーで機械的に操作することを含む、脱水プロセス中に保持する形態で含む、固体もしくは半固体の連続したゴム相の複合材ではない可能性があることが更に理論付けられる。

10

#### 【0050】

シリカネットワークの形成は、少なくとも部分的には、図1に示されているように、不安定化されたシリカスラリーが、加圧されたノズル(3a)を高速で第1の入口(3)を通して反応区画(13)中に通過するとき、剪断で誘発されたシリカ粒子の凝集から生じることが理論付けられる。このプロセスは、シリカスラリーが不安定化されている場合に(例えば、シリカスラリーを塩または酸または両方で処理することによって)、不安定化されたスラリー中のシリカの安定性の低下によって促進される。

#### 【0051】

ラテックスの液体から固体相への転換は、種々の因子、例えば不安定化されたシリカスラリーの高速のジェットとの混合からのせん断誘導凝固、シリカ表面のラテックス成分との相互作用、不安定化剤を含有するシリカスラリーとの接触からのイオン性もしくは化学的凝固、ならびにそれらの因子の組み合わせ、からもたらされる可能性があることが理論付けられる。相互侵入した、シリカネットワークおよびゴムネットワークを含む複合材料を形成するために、それぞれのネットワーク形成の速度、ならびに混合の速度が、釣り合わされなければならない。例えば、スラリー中の高い塩濃度の、高度に不安定化されたシリカスラリーでは、シリカ粒子の凝集とネットワークの形成が、せん断条件の下で高速に発生する。この場合には、体積流量および速度は、相互侵入したシリカ/ゴムネットワークの形成のために、ラテックスが凝固の高い速度を有するように、設定される。より軽度

20

30

#### 【0052】

シリカエラストマー複合材を生成する例示的なプロセスの1つは、少なくともエラストマーラテックスを含む液体の連続的な流れ(しばしば、第2の流体と表される)を、入口11(図1(a)、(b)および/または(c))を通して、反応区画13へと、約20L/時～約1900L/時の体積流量で、供給することを含んでいる。本方法は、入口3を通して、シリカの不安定化された分散液を含む更なる流体の連続的な流れを(しばしば第1の流体と表される)、ノズルの先端(図1中の3a)によって達成することができる圧力の下で、30L/時～1700L/時の体積流量で、供給することを、更に含んでいる。シリカ分散液の不安定化された状態および、第1の流体を高速のジェット(例えば、約6m/秒～約250m/秒)で導入することによって生み出される高エネルギー条件の下で2つの流体の流れ(入口3と11で導入された)を衝突させること(第1の流体は、反応区画に、第1の流体の高速のジェットとほぼ垂直の角度で入る低速のラテックスの流れ(例えば、0.4～11m/秒)に衝突する)は、シリカをラテックスの流れと緊密に混合するのに効果的であり、反応区画の出口からの、固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れの中におけるシリカの均一な分布を促進する。

40

#### 【0053】

1つの選択肢として、例えば入口11から、導入されるエラストマーラテックスは、2種もしくは3種以上のラテックスの混合物、例えば2種もしくは3種以上の合成ラテックスの混合物、であることができる。1つの選択肢として、図1(a)、(b)および/ (c)中の装置は、他の成分、例えば1種もしくは2種以上の付加的なラテックス、を反応

50

区画へと導入するように、1つもしくは2つ以上の付加的な入口を有するように変更されることができる。例えば、図1(c)中では、入口14を、入口11を用いる他に、更なるラテックスを導入するのに用いることができる。この1つもしくは2つ以上の付加的な入口は、その(それらの)入口を通して導入されるその材料(例えば、ラテックス)が、結果として得られる流れの中に、分散する、または混合される十分な時間を有する限りは、互いに逐次的であるか、または互いに隣接しているか、またはいずれかの方向に取り付けられることができる。国際公開第2011/034587号(参照することによって、本明細書の内容とする)には、図1、2Aおよび2Bに、本発明の態様での使用にここで適用することができる、付加的な入口およびそれらの方向の例が与えられている。具体的な例として、1つの入口から天然ゴムラテックスを含む流れを導入することができ、そして付加的な入口から、合成エラストマーラテックスを導入することができ、そしてそれらのラテックスの流れは、シリカの不安定化された分散液の流れと混合されて、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れをもたらす。エラストマーラテックスの導入に2つ以上の入口が用いられる場合には、流量は、互いに同じかまたは異なっていることができる。

#### 【0054】

図2には、ブロック図を用いて、エラストマー複合材の形成中に発生する可能性がある、種々の工程の例が説明されている。図2に示されているように、シリカの不安定化された分散液(第1の流体)100は、反応区画103中へと導入され、そしてエラストマーラテックスを含有する流体(第2の流体)105もまた、反応区画103中に導入される。1つの選択肢として、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れは、反応区画103を出て、そして随意選択的に貯蔵区画116(例えば、貯蔵タンク、ゴムの凝固とシリカ/ゴムネットワークの形成を更に高めるように塩もしくは酸溶液の添加のあり、またはなしで)入ることができ、そして随意選択的に、直接に、または転換の後に、貯蔵区画116、脱水区画105へと入ることができ、随意選択的に、連続的混合器/配合器107に入ることができ、随意選択的に、ミル(例えば、開放型ミル、ロールミルとも呼称される)109に入ることができ、付加的な特別の粉碎111(例えば、ミル109と同じかまたは異なる条件)(例えば、同じもしくは異なるエネルギーの投入)に付すことができ、混合器115による随意選択的な混合に付すことができ、および/または造粒機117を用いて造粒されることができ、そして次いで、随意選択的に、ペーラ119を用いてペールにすることができ、そして随意選択的に、更なる混合器121の使用によって粉碎することができる。

#### 【0055】

シリカについては、1種もしくは2種以上の種類のシリカ、または複数のシリカのいずれかの組み合わせを本発明のいずれかの態様において用いることができる。エラストマー複合材を補強するための好適なシリカは、約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、または約 $60\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積(BET)、そして大型車のタイヤトレッド用では、約 $60\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ または、例えば約 $80\text{ m}^2/\text{g}$ ~約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積によって特徴付けることができる。高分散性の沈降シリカを、本発明の方法において充填剤として用いることができる。高分散性の沈降シリカ(「HDS」)は、エラストマーラテックス中で凝集せず、そして分散する実質的な能力を有するいずれかのシリカを意味すると理解される。そのような確認は、エラストマー複合材の薄い切片の電子顕微鏡または光学顕微鏡による既知の方法で観察することができる。HDSの商業的な品種の例としては、WR Grace & CoのPerkasil(商標)GT 3000GRANシリカ、Evonik IndustriesのUltrasil(商標)7000シリカ、Solvay S.A.のZeosil(商標)1165 MPおよび1115 MPシリカ、PPG Industries, Inc.のHi-Sil(商標)EZ 160Gシリカならびに、JM Huber CorporationのZeopol(商標)8741または8745シリカが挙げられる。慣用の非HDS沈降シリカもまた用いることができる。慣用の沈降シリカの商業的な品種の例としては、WR Grace & CoのPerkasil(商標)KS 408シリカ、Solvay S.A.のZeosil(商標)175GRシリカ、Evonik I

ndustriesのUltrasil (商標) VN3シリカ、PPG Industries, Inc.のHi-Sil (商標) 243シリカ、およびJM Huber CorporationのHubersil (商標) 161シリカが挙げられる。シランカップリング剤が付着された表面を有する疎水性の沈降シリカもまた用いることができる。疎水性の沈降シリカの商業的品種の例としては、PPG Industries, Inc.のAgilon (商標) 400, 454、または458シリカ、およびEvonik Industries のCoupsilシリカ、例えばCoupsil 6109シリカが挙げられる。

#### 【0056】

典型的には、シリカ (例えば、シリカ粒子) は、全ては、粒子の全質量を基準として、少なくとも20質量%、少なくとも25質量%、少なくとも30質量%、少なくとも35質量%、少なくとも40質量%、少なくとも50質量%、少なくとも60質量%、少なくとも70質量%、少なくとも80質量%、少なくとも90質量%、またはほぼ100質量%または100質量%、または約20質量%~約100質量%のシリカ含有量を有している。シリカのいずれかを化学的に官能化することができ、例えば化学基、例えば結合されたもしくは吸着された有機基、を結合されるか、または吸着されることができる。シリカのいずれかの組み合わせを用いることができる。シリカスラリーおよび/または不安定化されたシリカスラリーを形成するシリカは、部分的に、または完全に、疎水性表面を有するシリカであることができ、それは、疎水性であるシリカ、または処理 (例えば、化学的処理) によってシリカの表面を疎水性にすることによって疎水性になるシリカであることができる。疎水性表面は、シリカ粒子をイオン性基のない疎水化シラン、例えば、ビズトリエトキシシリルプロピルテトラスルフィド、で化学的に改質することによって得ることができる。そのようなシリカの表面反応は、分散の前に、別個のプロセス工程で実施することができ、またはシリカ分散液中でインサイチュで行うことができる。この表面反応は、シリカ表面上のシラノール密度を低下させ、従ってスラリー中のシリカ粒子のイオン性電荷密度を低下させる。分散液中での使用に好適な疎水性表面処理されたシリカ粒子は、商業的な供給源、例えばPPG IndustriesのAgilon (商標) 454シリカ、およびAgilon (商標) 400シリカ、から得ることができる。シリカ分散液および不安定化されたシリカ分散液は、低表面シラノール密度を有するシリカ粒子を用いて造ることができる。そのようなシリカは、150 超の温度での脱水酸化 (dehydroxylation)、例えば焼プロセス、を通して得ることができる。

#### 【0057】

更に、シリカスラリーおよび/または不安定化されたシリカスラリーは、1つの選択肢として、少量 (粒子状材料の全質量を基準として10質量%以下) のいずれかの非シリカ粒子、例えばカーボンブラックまたは酸化亜鉛、または炭酸カルシウム、またはゴム組成物に有用な他の粒子状材料を含むことができる (例えば、95質量%の沈降シリカと5質量%のカーボンブラック)。補強用品種または非補強用品種のカーボンブラックを、最終的なゴム組成物の所望の性質をもたらすように選択することができる。

#### 【0058】

シリカは、当業者に知られているいずれかの技術によって、水性の流体中に分散されることができる。粒子状シリカの分散液は、例えば、粒子径を減少させるために、機械的な処理にかけることができる。このことは、分散液の不安定化の前に、または間に、または後に行うことができ、そしてその分散液の不安定化に、小さく、または大きく貢献することができる。機械的な処理は、粉碎 (grinding)、ミル粉碎、粉碎 (comminution)、パッシング、または高剪断流体処理、またはそれらのいずれかの組み合わせを含む、もしくは挙げることができる。

#### 【0059】

例えば、シリカスラリーは、シリカを流体中に、粉碎プロセスによって分散することによって作ることができる。そのような粉碎プロセスは、その流体の中のほとんどのシリカ凝集体 (例えば、80体積%超) の大きさを10ミクロン未満に、そして好ましくはコロイド状粒子の典型的な大きさの範囲である、1ミクロン未満に、低下させる。この流体は、水、水性流体、または非水性の極性流体であることができる。このスラリーは、例えば

、スラリーの質量を基準として、約 6 質量% ~ 約 35 質量% のシリカ含有粒子を含むことができる。シリカ粒子の大きさは、光散乱法を用いて測定することができる。そのようなスラリーは、水中で、低残留塩含有量を有するシリカ粒子を用いて、6 ~ 8 の pH で作られた場合には、典型的には 30 mV 以上のゼータ電位の大きさを有しており、そして凝集、ゲル化、および緩やかな攪拌（例えば、60 RPM 未満の攪拌速度）を備えた貯蔵タンク中での沈殿に対して良好な安定性を示す。よく粉碎されたシリカ粒子は、シリカ上の高い負の電荷のために、通常は水中で約 7 の pH で安定であるので、粒子間の反発エネルギー障壁に打ち勝って、粒子の凝集を引き起こすためには、非常に高い剪断が通常は必要とされる。

#### 【0060】

シリカ、例えば HDS 顆粒を用いる例示的な方法では、シリカは、水と組み合わせることができ、そして結果として得られる混合物は、分散液流体を形成するために、コロイドミル、パイプライン粉碎機などを通過させられる。この流体は、次いでホモジナイザーを通過させられ、これは充填剤をキャリア液中により微細に分散させて、スラリーを形成させる。例示的なホモジナイザーとしては、Microfluidics International Corporation (Newton, マサチューセッツ州、米国) から商業的に入手可能な Microfluidizer (商標) system が挙げられるが、それには限定されない。APV Gaulin, Inc. (Wilmington, マサチューセッツ州、米国) の APV ホモジナイザー部門から入手可能なモデル MS18、MS45 および MC120 ならびに一連のホモジナイザーもまた好適である。他の好適なホモジナイザーが、本明細書の開示の利益を受けて、当業者には商業的に入手可能であり、そして入手可能となるであろう。ホモジナイザーでの最適な運転圧力は、実際の装置、シリカの種類および / またはシリカ含有量に依存する可能性がある。例としては、ホモジナイザーは、約 10 psi ~ 約 5000 psi 以上、例えば約 10 psi ~ 約 1000 psi、約 1000 psi ~ 約 1700 psi、約 1700 psi ~ 約 2200 psi、約 2200 psi ~ 約 2700 psi、約 2700 psi ~ 約 3300 psi、約 3300 psi ~ 約 3800 psi、約 3800 psi ~ 約 4300 psi、または約 4300 psi ~ 約 5000 psi の圧力で運転することができる。先に述べたとおり、粒子状シリカの分散液は、マスターバッチプロセスを実施する前に不安定化されることができ、そしてその分散液は、いずれかの粉碎または同様の機械的なプロセスの前に、間に、または後に、ここに記載された技術の 1 つに従って、不安定化することができる。

#### 【0061】

用いられる湿式のマスターバッチ法に応じて、スラリー中の高シリカ濃度が、過剰の水または他のキャリアを取り除く課題を低減するように用いることができる。シリカ粒子の不安定化された分散液のために、用いられる液体は、水または他の水性流体または他の流体であることができる。不安定化された分散液のために、約 6 質量% ~ 約 35 質量% の充填剤を用いることができ、例えば、不安定化された分散液の質量を基準として、約 6 質量% ~ 約 9 質量%、約 9 質量% ~ 約 12 質量%、約 12 質量% ~ 約 16 質量%、約 10 質量% ~ 約 28 質量%、約 16 質量% ~ 約 20 質量%、約 20 質量% ~ 約 24 質量%、約 24 質量% ~ 約 28 質量%、または約 28 質量% ~ 約 30 質量% である。不安定化された分散液では、より高いシリカ濃度は、利点を有する可能性がある。例えば、不安定化されたスラリー中のシリカ濃度は、シリカスラリーの質量を基準として、少なくとも 10 質量% または少なくとも 15 質量%（例えば、約 12 質量% ~ 約 35 質量% または約 15 . 1 質量% ~ 約 35 質量%、または約 20 質量% ~ 約 35 質量%）であることができ、そのことが、低減された排水、向上した生産速度および / または本プロセスに必要とされる装置の大きさの低減などが挙げられるが、それらには限定されない利益を提供することができる。当業者は、本明細書の開示の利益を受けて、シリカスラリーの（そして不安定化されたシリカスラリー中の）シリカ濃度（質量% での）は、最終的な製品中のシリカのゴムに対する所望の比率（phr での）を達成するために、この湿式プロセスの間の他のプロセス変数と整合されなければならないことを理解するであろう。

#### 【0062】



シリカの分散液の詳細は、以下に更に説明される。一般に、分散液は、2相以上を含む材料であることができ、そこではそれらの相の少なくとも1つは、随意選択的には連続的な相を通して分散された、コロイドの大きさの範囲の、微細に分割された相のドメインを、含む、またはからなる。シリカの分散液もしくはスラリーまたはシリカ分散液は、粒子状シリカの水性流体中の安定な懸濁液として調製することができ、そこでは粒子の表面における電荷は、粒子の凝集を防止し、そしてこの分散液は、30 mV以上のゼータ電位の大きさによって特徴付けられる。そのような分散液では、シリカ粒子は、凝集および融合の点で、例えば少なくとも8時間に亘って、安定な分散液および/または懸濁液の状態にある。安定な分散液は、一定の粒子径が維持される分散液であることができ、そしてその粒子は沈殿もしくはゲル化しない、または緩やかな、または周期的な攪拌の存在の下で、感知できるほどに沈殿するには非常に長時間が掛かり、例えば8時間、または12時間または24時間、または48時間後に感知できるほどに沈殿しない。例えば、水性流体中に良好に分散されたコロイド状シリカ粒子については、安定性は、通常8~10のpHで観察されることができる。更に、分散液の緩やかな攪拌下で、シリカ粒子は、粒子表面電荷、粒子表面極性、pH、選択された粒子濃度、粒子表面処理、およびそれらの組み合わせによって、流体中に懸濁された状態のままである。この流体は、水、水性の混合物、または水混和性もしくは部分的に混和性の流体、例えば種々のアルコール、エーテル、および他の低分子量の水混和性溶媒、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>有機基（例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、エチルエーテル、アセトンなど）である、あるいは、を含むことができる。上記のように、この分散液は、例えば、分散液の質量を基準として、約6質量%~約35質量%、約10質量%~約28質量%、約12質量%~約25質量%、または約15質量%~約30質量%のシリカ含有粒子を含むことができる。

#### 【0063】

安定な分散液は、コロイド状分散液であることができる。通常は、コロイド状分散液またはコロイドは、分散された粒子が、他の物質を通して懸濁されている物質であることができる。分散された相の粒子は、およそ約1ナノメートル~約1000ナノメートル、そして典型的には約100ナノメートル~約500ナノメートルの直径を有している。安定なコロイド状分散液では、粒子径、密度および濃度は、重力によって、粒子が分散液から容易に沈殿することを引き起さないようなものである。30 mV以上のゼータ電位の大きさを有するコロイドは、通常安定なコロイド状システムと考えられる。コロイドまたは分散液における、電荷安定化による、粒子の安定性（例えば、シリカ）の低下は、ゼータ電位の大きさの低下によって測定することができる。粒子径は、光散乱法によって測定することができる。

#### 【0064】

不安定化されたシリカ分散液は、流体中のシリカの分散液であると理解することができ、そこでは、不安定化された分散液が有効な量の剪断にひとたび付されると、弱められた粒子と粒子の反発力が、粒子のクラスタ化およびシリカ粒子から粒子のネットワークもしくはゲルの形成を可能にする。特定の場合には、機械的な剪断が、シリカ分散液の不安定化およびシリカ粒子のクラスタ化を引き起こす可能性がある。シリカスラリーの不安定化の程度が高ければ高いほど、粒子の凝集のために必要とされる剪断がより低くなり、そして粒子の凝集の速度がより高くなる。不安定化された分散液では、分散液は、約6質量%~約35質量%の粒子状シリカ（分散液の質量を基準として）、例えば、約8質量%~約35質量%、約10質量%~約28質量%、約12質量%~約25質量%、約15質量%~約30質量%を含むことができる。シリカ粒子の不安定化された分散液中の水性の流体は、水、水性混合物、または水混和性もしくは部分的に混和性の流体、例えば種々のアルコール、エーテル、および他の低分子量の水混和性溶媒、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>の有機基を有するもの（例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、エチルエーテル、アセトンなど）である、あるいは、を挙げることができる。シリカエラストマー複合材を形成するために、スラリーもしくは分散液中のシリカ粒子の安定性は、スラリーがラテックスと混合される前に、有効な量の不安定化剤、例えば酸または塩または両方を用いて、粒子

間の静電エネルギー障壁を低下させることによって低下させられる（すなわち、不安定化される）。不安定化剤は、粒子が流体中で凝集することを防止する粒子表面の間の反発電荷相互作用を低下させるその能力から選択することができる。

【0065】

シリカの不安定化された分散液は、シリカの分散液のpHをシリカの等電点の近く（典型的な疎水性シリカでは約pH2）に低下させることによって得ることができる。例えば、シリカの不安定化は、酸を、粒子状シリカの分散液のpHを2～4に低下させ、従って、分散液のゼータ電位の大きさを、30mV未満、例えば約28mV未満（例えば、不安定化剤としてのギ酸について約18mV～約6mVの大きさのゼータ電位）に低下させることによって達成することができる。酸および/または塩のシリカスラリー中への添加は、水中に分散されたシリカ粒子の安定性を効果的に低下させることができる。酸または塩のモル濃度は、通常は、不安定化されたシリカスラリーのゼータ電位を決定する支配的な因子である。一般に、十分な量の酸または塩または両方を、半固体または固体のシリカ含有の連続したゴム相を生成させるために、シリカスラリーのゼータ電位の大きさを30mV未満、例えば28mV以下、好ましくは25mV以下に低下させるのに用いることができる。

10

【0066】

シリカ分散液を不安定化させるのに用いられる酸の量は、不安定化された分散液の、30mV未満、例えば28mV以下、または25mV以下のゼータ電位の大きさを得るような量であることができる。この酸は、少なくとも1種の有機または無機酸であることができる。この酸は、酢酸、ギ酸、クエン酸、リン酸または硫酸またはそれらのいずれかの組み合わせである、あるいは、を挙げることができる。この酸は、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル含有酸である、あるいは、を挙げることができる。この酸は、200未満、例えば100MW未満、または75MW未満、または約25MW～約100MWの分子量もしくは質量平均分子量を有する酸である、あるいは、を挙げることができる。酸の量は、変化し、そして不安定化されるシリカ分散液に依存する。酸の量は、例えば、約0.8質量%～約7.5質量%、例えば約1.5質量%～約7.5質量%以上（シリカの分散液を含む流体の全質量を基準として）であることができる。酸が、用いられる唯一の不安定化剤である場合には、酸の量は、粒子間の電荷相互作用を低減させるために、シリカの分散液のpHを、少なくとも2pH単位だけ、または少なくとも5以下のpHに、または用いられる酸（単数）もしくは酸（複数）のpKa範囲に低下させる量であることができる。

20

30

【0067】

不安定化された分散液は、シリカの分散液を、1種もしくは2種以上の塩を含む不安定化剤で処理して、スラリーのゼータ電位を上記の範囲に変えることによって得ることができる。塩は、少なくとも1種の金属塩（例えば、第1族、2族または13族の金属の）である、あるいは、が挙げられる。この塩は、カルシウム塩、マグネシウム塩、またはアルミニウム塩である、あるいは、を挙げることができる。例示的な対イオンとしては、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、ハロゲンイオン、例えばクロリド、ブロミド、ヨードなどが挙げられる。塩の量は、例えば、約0.2質量%～約2質量%以上、例えば約0.5もしくは1質量%～約1.6質量%（シリカの不安定化された分散液を含む流体の質量を基準として）であることができる。

40

【0068】

少なくとも1種の塩および/または少なくとも1種の酸の組み合わせを、シリカの分散液を不安定化するのに用いることができる。

【0069】

シリカの不安定化された分散液が、少なくとも1種の塩の添加で得られた場合には、シリカの不安定化された分散液の中の塩濃度は、約10mM～約160mM、またはこの範囲の上もしくは下の他の量であることができる。

【0070】

シリカの不安定化された分散液が、少なくとも1種の酸の添加で得られた場合には、不

50

安定化された分散液中の酸濃度は、約 200 mM ~ 約 1000 mM、例えば約 340 mM ~ 約 1000 mM、またはこの範囲の上もしくは下の他の量であることができる。

【0071】

不安定化されたシリカ分散液は、適切な量の、正の電荷を有する表面官能基を含むように処理され、それによって、シリカ表面上の正味の電荷が、分散液のゼータ電位の大きさを 30 mV 未満に低下させるのに十分に低下された、シリカ粒子を用いて作ることができる。シリカ表面上のこの正味の電荷は、そのような表面処理の結果として、負ではなく、正であることができる。正の電荷の官能基は、シリカ表面に、化学的結合または物理的吸着を通して導入することができる。例えば、シリカ表面は、シリカ分散液の調製の前または後のいずれかに、N - トリメトキシシリルプロピル - N, N, N - トリメチルアンモニウムクロリドで処理することができる。また、カチオン性コーティング剤、例えばアミン含有分子および塩基性アミノ酸をシリカ表面上に吸着させることができる。シリカ粒子表面上の正味の正の電荷は、負に荷電したゴム粒子を含むラテックスの凝集を、ヘテロ凝集によって、高めることができることが理論付けられる。

【0072】

少なくとも 1 種のエラストマーラテックスを含む「第 2 の流体」については、この流体は 1 種もしくは 2 種以上のエラストマーラテックスを含むことができる。エラストマーラテックスは、ゴムの安定なコロイド状分散液であり、そして、例えば、ラテックスの全質量を基準として、約 10 質量% ~ 約 70 質量% のゴムを含むことができる。このゴムは、流体、例えば水または例えば他の水性流体中に分散されていることができる。この流体の水性的含有量（または水含有量）は、少なくとも 1 種のエラストマーラテックスを含む流体の質量を基準として、40 質量% 以上、例えば 50 質量% 以上、または 60 質量% 以上、または 70 質量% 以上、例えば約 40 質量% ~ 90 質量% であることができる。好適なエラストマーラテックスとしては、天然および合成エラストマーラテックスの両方およびラテックス混合物が挙げられる。例えば、エラストマーラテックスは、界面活性剤で乳化されているモノマー、例えばスチレンを重合することによって合成で造ることができる。このラテックスは、選択された湿式マスターバッチプロセスおよび最終的なゴム製品の意図された目的もしくは用途に適切でなければならない。本明細書に開示された方法および装置での試料に好適なエラストマーラテックスまたはエラストマーラテックスの好適な混合物を、本明細書の開示の利益を受けることで、選択することは当業者の能力の範囲内である。

【0073】

エラストマーラテックスは、天然ゴム、例えば天然ゴムのエマルジョンである、あるいは、を含むことができる。例示的な天然ゴムラテックスとしては、フィールドラテックス、ラテックス濃縮物（例えば、蒸発、遠心分離またはクリーミングによって生成された）、スキムラテックス（例えば、遠心分離によるラテックス濃縮物の生成後に残った上澄み液）、およびそれらのいずれかの 2 種もしくは 3 種以上のいずれかの比率の混合物が挙げられるが、それらには限定されない。天然ゴムラテックスは、典型的にはその保存のためにアンモニアで処理され、そして処理されたラテックスの pH は 9 ~ 11 の範囲である。天然ゴムラテックスのアンモニア含有量は、例えば、窒素をそのラテックスを通してバブリングさせることによって調整することができ、そして低下させることができる。典型的には、ラテックスの供給者は、リン酸水素二アンモニウムの添加によって、ラテックスを脱スラッジしている。また、彼らは、ラウリン酸アンモニウムの添加によってラテックスを安定化している可能性がある。天然ゴムラテックスは、所望の乾燥ゴム含有量（DRC）まで希釈されている可能性がある。従って、ここで用いることができるラテックスは、脱スラッジされたラテックスであることができる。第 2 の保存料、テトラメチルチウラムジスルフィドおよび酸化亜鉛の混合物（TZ 溶液）もまた含むことができる。このラテックスは、選択された湿式マスターバッチプロセスおよび最終的なゴム製品の意図された目的もしくは用途に適切でなければならない。このラテックスは、典型的には水性のキャリア液（例えば、水）で供給される。水性のキャリア液の量は、変えることができ、そして

例えば流体の質量を基準として、約30質量%～約90質量%であることができる。言い換えれば、そのような天然ゴムラテックスは、例えば約10質量%～約70質量%のゴムを含むことができ、または含むように調整されることができる。好適なラテックスまたはラテックスの混合物の選択は、本明細書の開示の利益を受けた当業者の能力および当事業分野で一般的に良く認識された選択基準の知識の全くの範囲内である。

#### 【0074】

また、天然ゴムラテックスは、いずれかの方法で化学的に改質されていることができる。例えば、天然ゴムラテックスは、化学的に、または酵素学的に、種々の非ゴム成分を改質もしくは減少するように、処理することができ、あるいはゴム分子自体が、種々のモノマーまたは他の化学種、例えば塩素で改質することができる。エポキシ化天然ゴムラテックスは、エポキシ化ゴムは、シリカ表面と相互作用すると信じられるために、特に有益である可能性がある(Martinら、Rubber Chemistry and Technology、2015年5月、doi:10.5254/rct15.85940)。天然ゴムラテックスを化学的に改質する例示的な方法が、欧州特許出願公開第1489102号、第1816144号、および第1834980号明細書、特開第2006-152211号、第2006-152212号、第2006-169483号、第2006-183036号、第2006-213878号、第2006-213879号、第2007-154089号、および第2007-154095号明細書、英国特許第2113692号明細書、米国特許第6,841,606号、および第7,312,271号明細書、および米国特許出願公開第2005/0148723号明細書に記載されている。当業者に知られている他の方法も用いることができる。

#### 【0075】

他の例示的なエラストマーとしては、1,3-ブタジエン、スチレン、イソブレン、イソプレン、2,3-ジアルキル-1,3-ブタジエン、ここでアルキルは、メチル、エチル、プロピルなどであることができる、アクリロニトリル、エチレン、プロピレンなどのゴム、ポリマー(例えば、ホモポリマー、共重合体および/または三元共重合体)が挙げられるが、それらには限定されない。このエラストマーは、示差走査熱量測定(DSC)で測定して、約-120～約0の範囲のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有することができる。例としては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、天然ゴムおよびその誘導体、例えば塩素化ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(スチレン-コ-ブタジエン)およびそれらのいずれかの油展誘導体が挙げられるが、それらには限定されない。前述のいずれかの混合物もまた用いることができる。このラテックスは、水性キャリア液のものであることができる。特に好適な合成ゴムとしては、約10質量%～約70質量%のスチレンおよび約90質量%～約30質量%のブタジエンを含むスチレンとブタジエンの共重合体、例えば、19部のスチレンと81部のブタジエンの共重合体、30部のスチレンと70部のブタジエンの共重合体、43部のスチレンと57部のブタジエンの共重合体、および50部のスチレンと50部のブタジエンの共重合体；共役ジエンの重合体および共重合体、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロプレンなど、およびそのような共役ジエンの、それらと共重合可能なエチレン性基含有モノマー、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、2-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アリル置換アクリレート、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル、アルファメチレンカルボン酸ならびにそれらのエステルおよびアミド、例えばアクリル酸およびジアルキルアクリル酸アミド、との共重合体が挙げられる。ここでの使用に同様に好適なものとしては、エチレンおよび他の高級アルファオレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、および1-ペンテンの共重合体がある。合成ゴムと天然ゴムラテックスのブレンドを含む2種もしくは3種以上のエラストマーラテックスの混合物、あるいは合成ゴムまたは天然ゴムの2種もしくは3種以上の種類の混合物も同様に用いることができる。

#### 【0076】

ゴム組成物は、エラストマーおよび充填剤およびカップリング剤に加えて、種々の加工

助剤、エキステンダー油、劣化防止剤、酸化防止剤、および／または他の添加剤を含むことができる。

#### 【 0 0 7 7 】

エラストマー複合材中に存在するシリカの量は（ゴム 0 0 部当たりの部数、または p h r）、約 1 5 p h r ～ 約 1 8 0 p h r、約 2 0 p h r ～ 約 1 5 0 p h r、約 2 5 p h r ～ 約 8 0 p h r、約 3 5 p h r ～ 約 1 1 5 p h r、約 3 5 p h r ～ 約 1 0 0 p h r、約 4 0 p h r ～ 約 1 0 0 p h r、約 4 0 p h r ～ 約 9 0 p h r、約 4 0 p h r ～ 約 8 0 p h r、約 2 9 p h r ～ 約 1 7 5 p h r、約 4 0 p h r ～ 約 1 1 0 p h r、約 5 0 p h r ～ 約 1 7 5 p h r、約 6 0 p h r ～ 約 1 7 5 p h r などであることができる。シリカ補強エラストマー複合材は、随意選択的に、色相、伝導性および／または UV 安定性および／または他の目的のために少量のカーボンブラックを含むことができる。エラストマー複合材に含まれる少量のカーボンブラックは、例えば、エラストマー複合材中に存在する全粒子の質量を基準として、約 0 . 1 質量 % ～ 約 1 0 質量 % の範囲であることができる。カーボンブラックのいずれかの品種または種類、例えば、補強もしくは半補強タイヤ品種のファーンズカーボンブラックなどを用いることができる。

10

#### 【 0 0 7 8 】

エラストマー複合材を生成するいずれかの方法では、その方法は、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成の後に、以下の工程の 1 つもしくは 2 つ以上を更に含むことができる。

- 1 つもしくは 2 つ以上の貯蔵工程、または更なる弾性を発達させるための更なる固化または凝固工程。

20

- 1 つもしくは 2 つ以上の脱水工程を、脱水された複合材を得るように複合材を脱水するために用いることができる。

- 1 つもしくは 2 つ以上の押出工程。

- 1 つもしくは 2 つ以上のカレンダー工程。

- ミル粉碎された複合材を得るための 1 つもしくは 2 つ以上のミル粉碎工程。

- 1 つもしくは 2 つ以上の顆粒化工程。

- ベール化された製品または混合物を得るための 1 つもしくは 2 つ以上のベール化工程。

- このベール化された混合物または製品は、粉々にされて顆粒化された混合物を形成することができる。

30

- 配合された複合材を得るための 1 つもしくは 2 つ以上の混合もしくは配合工程。

#### 【 0 0 7 9 】

更なる例として、以下の順序立った工程を行うことができ、そしてそれぞれの工程は、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成の後に、何回でも（同じまたは異なる状態で）繰り返すことができる。

- 1 つもしくは 2 つ以上の貯蔵工程、または更なる弾性を発達させるための更なる凝固工程。

- 脱水された複合材を得るための、複合材（例えば、反応区画を出るエラストマー複合材）の脱水工程。

40

- 配合された混合物を得るために、脱水された複合材を混合または配合する工程。

- ミル粉碎された混合物を得るために、配合された混合物をミル粉碎する工程（例えば、ロールミル）。

- ミル粉碎された混合物を顆粒化または混合する工程。

- 随意選択的に、ベール化された混合物を得るために、顆粒化または混合工程の後に、この混合物をベール化する工程。

- 随意選択的に、ベール化された混合物を粉々にし、そして混合する工程。

#### 【 0 0 8 0 】

いずれの態様においても、カップリング剤を、そのカップリング剤が、エラストマー複合材中に分散される機会を有する限りにおいて、上記のいずれかの工程（複数の工程また

50

は位置において)の中で導入することができる。

【0081】

単に1つの例として、反応区画または領域を出る固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、好適な装置(例えば、ベルトまたはコンベア)によって脱水押出機へと移送することができる。好適な脱水押出機は、よく知られており、そして例えば、French Oil Mill Machinery Co. (Piqua、オハイオ州、米国)から商業的に入手可能である。あるいは、または、加えて、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、例えば金属板の間で、水性流体相の少なくとも1部を排出する、例えば、そのような材料の水含有量が40質量%未満となるまで水性流体を排出するために、圧縮することができる。

【0082】

一般に、後処理工程は、エラストマー複合材の総質量に基づいて、約1質量%~約15質量%以上の水性流体相を除去するようにエラストマー複合材を圧縮することを含むことができる。脱水押出機は、シリカエラストマー複合材を、全ては複合材の全質量を基準として、ほぼ約40質量%~約95質量%の水含有量ないしは約5質量%~約60質量%の水含有量(例えば、約5質量%~約10質量%の水含有量、約10質量%~約20質量%の水含有量、約15質量%~約30質量%の水含有量、または約30質量%~約50質量%の水含有量)へとすることができる。脱水押出機は、シリカエラストマー複合材の水含有量を、約35質量%または他の量へと低減するのに用いることができる。最適な水含有量は、用いられるエラストマー、充填剤の量および/または種類、ならびに脱水された製品の素練りに用いられる装置で変わる可能性がある。エラストマー複合材は、所望の水含有量に脱水することができ、それに続いて結果として得られた脱水された製品は、所望の水分量(例えば、全ては製品の全質量を基準とした質量%で、約0.5%~約10%、例えば約0.5%~約1%、約1%~約3%、約3%~約5%、または約5%~約10%、好ましくは1%未満)まで乾燥されながら、更に素練りすることができる。この材料に与えられる機械的なエネルギーは、ゴムの性質の向上をもたらすことができる。例えば、脱水された製品は、1種もしくは2種以上の連続式混合器、密閉式混合機、2軸押出機、単軸スクリュウ押出機、またはロールミルで機械的に操作することができる。この随意選択的な混合工程は、混合物を素練りするおよび/または表面積を生み出すもしくは表面を暴露する能力を有することができる、それが混合物中に存在する可能性がある水(少なくともその一部)の除去を可能にする。好適な素練り装置は、よく知られており、そして商業的に入手可能であり、例として、Farrel Corporation (Ansonia、コネティカット州、米国)のUnimix Continuous MixerおよびMVX(混合、ガス抜き、押出)Machine、Pomini, Inc.のlong continuous mixer、Pomini Continuous Mixer、twin rotor co-rotating intermeshing extruders、twin rotor counter-rotating non-intermeshing extruders、Banbury mixers、Brabender mixers、intermeshing-type internal mixers、kneading-type internal mixers、continuous compounding extruders、Kobe Steel, Ltd.のbiaxial milling extruder、ならびにKobe Continuous Mixerが挙げられる。他の素練り装置が、当業者にはよく知られており、そして用いることができる。

【0083】

脱水された製品は所望の装置で処理されるので、この装置は材料にエネルギーを与える。いずれかの特別な理論によって拘束されることなしに、機械的な素練りの間に発生した摩擦が、脱水された製品を加熱することが信じられる。この熱の幾らかは、脱水された製品中の水分の加熱および蒸発によって消散する。また、この水の一部は、加熱と並行して材料を圧搾することによって取り除くことができる。温度は、水を水蒸気に迅速に蒸発させて、それが大気に解放され、および/またはこの装置から除去されるのに十分に高くなければならないが、しかしながらゴムが焼ける(scorch)程には高くてはならない。脱水された製品は、特に素練りの前または間にカップリング剤が加えられた場合には、約130~約180、例えば約140~約160の温度を達成することができる。カップリング剤は、少量の硫黄を含むことができ、そしてこの温度は、素練りの間のゴムの架橋を防止するのに十分に低い水準に維持されなければならない。

## 【 0 0 8 4 】

1つの選択肢として、添加剤は、脱水された製品と機械的な混合器中で混合されることができる。特に、添加剤、例えば充填剤（これは混合器中で用いられた充填剤と同じか、または異なっていてよく、例示的な充填剤としては、シリカ、カーボンブラックおよび／または酸化亜鉛が挙げられる）、他のエラストマー、他のもしくは付加的なマスターバッチ、酸化防止剤、カップリング剤、可塑剤、加工助剤（例えば、ステアリン酸、これは架橋剤としてもまた用いることができる、液状ポリマー、オイル、ワックスなど）、樹脂、難燃剤、エクステンダー油および／または潤滑剤ならびにそれらのいずれかの混合物を機械的な混合器中で加えることができる。付加的なエラストマーは、脱水された製品と混合することができて、エラストマー混合物を生成する。好適なエラストマーとしては、上記の混合プロセス中でラテックスの形態で用いられるいずれかのエラストマーおよび、ラテックスの形態では入手可能でないEPDMなどのエラストマーを挙げることができる、そしてシリカ含有エラストマー複合材中のエラストマーと同じか、または異なっていることができる。例示的なエラストマーとしては、1, 3 - ブタジエン、スチレン、イソプレン、イソブチレン、2, 3 - ジアルキル - 1, 3 - ブタジエン、ここでアルキルはメチル、エチル、プロピルなどであることができる、アクリロニトリル、エチレン、プロピレンなどのゴム、ポリマー（例えば、ホモポリマー、共重合体および／または三元共重合体）が挙げられるが、それらには限定されない。マスターバッチ混合物を生成する方法が、同一出願人による米国特許第7,105,595号、第6,365,663号および第6,075,084号明細書ならびに国際公開第2014/189826号中に記載されている。酸化防止剤（分解抑制剤の例）は、アミン型の酸化防止剤、フェノール型の酸化防止剤、イミダゾール型の酸化防止剤、カルバミン酸の金属塩、パラフェニレンジアミンおよび／またはジヒドロトリメチルキノリン、重合されたキニン酸化防止剤、および／またはエラストマー配合物において用いられるワックスおよび／または他の酸化防止剤であることができる。具体的な例としては、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン（6-PPD、例えば、Sumitomo Chemical Co., Ltd.から入手可能な、ANTIGENE 6C、およびOuchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.から入手可能な、NOCLAC 6C）、Seiko Chemical Co., Ltd.の"Ozonon" 6C、重合された1, 2 - ジヒドロ - 2, 2, 4 - トリメチルキノリン（TMQ、例えば、R. T. Vanderbiltから入手可能な、Agerite Resin D）、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール（Vanderbilt Chemicals LLCからVanox PCとして入手可能）、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、およびブチルヒドロキシアニソール（BHA）などが挙げられるが、それらには限定されない。他の代表的な酸化防止剤は、例えば、ジフェニル - p - フェニレンジアミンおよびその他、例えばVanderbilt Rubber Handbook（1978）p.344-346に記載されたものであることができる。

## 【 0 0 8 5 】

カップリング剤は、1種もしくは2種以上のシランカップリング剤、1種もしくは2種以上のジルコン酸塩カップリング剤、1種もしくは2種以上のチタン酸塩カップリング剤、1種もしくは2種以上のニトロカップリング剤、またはそれらのいずれかの組み合わせ、であることができ、あるいは、を挙げることができる。カップリング剤は、ビス（3 - トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン（例えば、Evonik IndustriesのSi 69、Struktol CompanyのStruktol SCA98）、ビス（3 - トリエトキシシリルプロピル）ジスルファン（例えば、Evonik IndustriesのSi 75およびSi 266、Struktol CompanyのStruktol SCA985）、3 - チオシアナートプロピル - トリエトキシシラン（例えば、Evonik IndustriesのSi 264）、ガンマ - メルカプトプロピル - トリメトキシシラン（例えば、Evonik IndustriesのVP Si 163、Struktol CompanyのStruktol SCA989）、ガンマ - メルカプトプロピル - トリエトキシシラン（例えば、Evonik IndustriesのVP Si 263）、ジルコニウムジネオアルカノラートジ（3 - メルカプト）プロピオナート - O、N、N' - ビス（2 - メチル - 2 - ニトロプロピル） - 1, 6 - ジアミノヘキサン、S - (3 - (トリエトキシシリル)プロピル)オクタンチオアート（例えば、Momentive (Friendly, ウェストバージニア州)のNXTカップリング剤)および／または化学的に同様の、または同じ化学基の1

つもしくは2つ以上を有するカップリング剤、であることができ、あるいは、を挙げることができる。商品名によるカップリング剤の更なる具体例としては、Evonik IndustriesからのVP Si 363が挙げられるが、これに限定されない。エラストマー、添加剤、および付加的なマスターバッチのいずれかの組み合わせを、脱水された製品に、例えば配合機中で加えることができることが、理解されなければならない。

#### 【0086】

1つの選択肢として、脱水された製品は、密閉式混合機、例えばバンバリーまたはブラベンダー混合器を用いて素練りすることができる。脱水された製品は、先ず、約3質量%～約40質量%、例えば約5質量%～約20質量%、または約20質量%～約30質量%の水分含有量とすることができる。この水分含有量は、所望の水準まで脱水することによって、または第1の工程として脱水された製品のクラムを中間的な水分含有量まで脱水し、そして次いで結果として得た脱水された製品を加熱することによって更に水分含有量を低下させることによって、または室温において脱水された製品から水を蒸発させることによって、または当業者によく知られている他の方法によって、達成することができる。脱水された製品は、次いで密閉式混合機中で、所望の水分の水準まで、または機械的なエネルギーの投入が達成されるまで、素練りすることができる。脱水された製品は、それが予め定められた温度に到達するまで素練りされることができ、冷却され、そして次いで材料に付加的なエネルギーを与えるために、1度もしくは2度以上、密閉式混合機中へ戻されることができる。温度の例としては、約140～約180、例えば約145～約160、または約150～約155が挙げられる。脱水された製品は、密閉式混合機中でのそれぞれの素練りの後に、ロールミル中でシート化されることができる。あるいは、または、加えて、バンバリーまたはブラベンダー混合器で素練りされた、脱水された製品は、オープンロール中での更に素練りすることができる。

#### 【0087】

1つの選択肢として、素練りされた製品は、オープンミル上で更に処理することができる。素練りされた製品は、連続式の配合機から、長い押出物として排出することができ、そしてオープンミルに入る前により短い長さに変換することができる。素練りされた製品は、随意選択的に、コンベアによってオープンミルへと供給することができる。このコンベアは、コンベアベルト、導管、パイプまたは素練りされた製品を連続式の配合機からオープンミルへと移送するための他の好適な手段であることができる。オープンミルは、1対のローラを含むことができ、それらは随意選択的に、オープンミルの高められた操作を与えるように、加熱または冷却されていることができる。オープンミルの他の操作パラメータとしては、ロール間の空隙距離、バンク高さ、すなわちロールの間の空隙中、およびロールの上部の材料の蓄積、ならびにそれぞれのロールの速度を上げることができる。それぞれのロールの速度およびそれぞれのロールを冷却するのに用いられる流体は、それぞれのロールについて独立して制御することができる。空隙の距離は、約3mm～約10mm、または約6mm～約8mmであることができる。ロールの速度は、約15rpm～約70rpmであることができ、そしてローラーは、ミルの入口側について、互いに向かって回転することができる。フリクション比、収集ローラーの速度、例えば素練りされた製品をその上に収集するローラーと、バックローラーの速度との比は、約0.9～約1.1であることができる。ローラーを冷却するのに用いられる流体は、約35～約90、例えば約45～約60、約55～約75、または約70～約80であることができる。素練りされた製品に、所望の水準の素練りと乾燥とを与えるためのオープンミルの操作の制御に加えて、オープンミルからの産出物は、収集ローラー上で、平滑なシートとして収集されなければならないこともまた望ましい。いずれかの特別な理論に拘束されることなく、より低いローラー温度が、この目標を容易にすることが考えられる。オープンミルは、素練りされた製品の温度を、ほぼ約110～約140まで低下させることができる。素練りされた製品のミル中の滞留時間は、部分的にはローラー速度、空隙の距離、および素練りの量および所望の乾燥によって決めることができ、そして例えば二軸ロータ連続式混合機中で、既に素練りされた材料については、約10分間～約20分間であ

10

20

30

40

50



ることができる。

【0088】

当業者は、種々の態様に従って生成された、固体のシリカ含有の連続したゴム相に素練りおよび乾燥を与えるために、異なる装置の組み合わせを用いることができることを認識するであろう。どの装置が使用されるかに応じて、材料に様々な量の仕事および乾燥を与えるために、上記の条件とは異なる条件でそれら进行操作することが望ましい可能性がある。更に、1つの特別な種類の装置、例えばオープンミルまたは密閉式混合機、よりも多くを直列で用いること、あるいは素練りされた製品を与えられた装置に2回以上通すこと、が望ましい可能性がある。例えば、素練りされた製品は、オープンミルを、2回もしくは3回以上通すことができ、あるいは2つもしくは3つ以上の直列のオープンミルを通すことができる。後者の場合には、それぞれのオープンミルを、異なる操作条件、例えば速度、温度、異なる（より高い）エネルギー投入などの下で操作することが望ましい可能性がある。素練りされた製品は、密閉式混合機中で素練りされた後に、1つ、2つ、または3つのオープンミルを通過させることができる。

10

【0089】

エラストマー複合材は、エラストマーまたはゴム含有製品を生成するために用いることができる。1つの選択肢として、エラストマー複合材は、タイヤの種々の部品、例えば、タイヤ、タイヤトレッド、タイヤサイドウォール、タイヤ用のワイヤスキム、および山掛けタイヤ用のクッションゴムに、または、を生成するために、用いることができる。あるいは、または、加えて、エラストマー複合材は、ホース、シール、ガasket、防振用品、軌道、起動駆動の装置、例えばブルトーザ用の軌道パッドなど、エンジンマウント、地震安定材、鋳業装置、例えばスクリーン、鋳業装置ライニング、コンベアベルト、シュートライナー、スラリーポンプライナー、泥水ポンプ部品、例えばインペラ、弁座、弁本体、ピストンハブ、ピストンロッド、ブランジャ、種々の用途のインペラ、例えばスラリー混合およびスラリーポンプのインペラ、粉碎ミルライナー、サイクロンおよびハイドロサイクロン、伸縮継手、船舶用装置、例えばポンプ用ライニング（例えば、浚渫ポンプおよび船外機ポンプ）、ホース（例えば、浚渫ホースおよび船外機ホース）、および他の船舶用装置、船舶用の軸封、オイル、航空宇宙、および他の用途、プロペラシャフト、例えばオイルサンドおよび/またはタールサンドを運搬するための配管用のライニング、ならびに耐摩耗性および/または高められた動的性質が必要とされる他の用途、に用いることができる。加硫されたエラストマー複合材を、ローラー、カム、シャフト、パイプ、車両用のトレッドブッシング、あるいは耐摩耗性および/または高められた動的性質が必要とされる他の用途に用いることができる。

20

30

【0090】

慣用の配合技術を、加硫剤と、脱水された製品と関連して上記で議論した添加剤を含めた当技術分野で知られている他の添加剤とを、所望の用途に応じて、乾燥されたエラストマー複合材と混合するのに用いることができる。

【0091】

本発明は、本明細書に記載されたいずれかの1つもしくは2つ以上の方法で形成された、本発明のエラストマー複合材に更に関連している。

40

【0092】

特に断りのない限り、ここでパーセントで記載された全ての材料の割合は、質量パーセントである。

【0093】

本発明は、以下の例によって更に明らかとなるが、以下の例は例示のためだけを意図している。

【実施例】

【0094】

これらの例において、「フィールドラテック」は、約30質量%の乾燥ゴム含有量を有するフィールドラテックス（Muhibbah Lateks Sdn Bhd（マレーシア））であった。「ラ

50

テックス濃縮物」は、Muhibbah Lateks Sdn Bhd (マレーシア) またはChemionics Corporation (Tallmadge、オハイオ州) からのラテックス濃縮物 (高アンモニア品種) であり、純水もしくは 0.6 質量% ~ 0.7 質量% のアンモニアを含む水のいずれかを用水、約 50% だけ、約 30 質量% の乾燥ゴム含有量まで希釈された。特に断りのない限り、「シリカ」は Solvay USA Inc. (Cranbury、ニュージャージー州) (旧 Rhodia) からの ZEOSIL (商標) Z1165 MP 沈降シリカであった。

#### 【0095】

##### 熱重量分析

実際のシリカ充填量は、熱重量分析 (TGA) によって、ISO 6231 法に従って測定された。

#### 【0096】

##### 製品の水含有量

試験材料は、mm サイズの小片に切断され、そして測定のために水分計 (例えば、Ohaus Corporation (Parsippany、ニュージャージー州) の Model MB35 および Model MB45) 中に容れた。水含有量は、試験試料が一定の質量に達するまで、130 で 20 分間 ~ 30 分間測定した。

#### 【0097】

##### スラリーのゼータ電位

これらの例では、粒子からなるスラリーのゼータ電位が、Colloidal Dynamics, LLC (Ponte Vedra Beach、フロリダ州、米国) の ZetaProbe Analyzer (商標) を用いて測定された。多周波数電気音響学技術で、この ZetaProbe で、60 体積% の高い粒子濃度で、ゼータ電位が直接に測定された。この装置は、先ず Colloidal Dynamics から供給された KSiW 校正液 (2.5 mS/cm) を用いて校正された。40 g の試料を、次いで攪拌棒を備えた 30 mL のテフロンカップ (Part #A80031) 中に容れ、そしてこのカップを、250 rpm の攪拌速度で、攪拌台 (Part #A80051) 上に置いた。この測定は、周囲温度 (約 25) で、浸漬プローブ 173 を用いて、一点モードで、5 点の試験を実施した。データは、Colloidal Dynamics から提供された ZP version 2.14c Polar (商標) ソフトウェアを用いて解析された。ゼータ電位値は、粒子上の電荷の極性に応じて、負または正であることができる。ゼータ電位の「大きさ」は、絶対値で表される (例えば、-35 mV のゼータ電位値は、-20 mV のゼータ電位値よりもより高い大きさを有している)。ゼータ電位の大きさは、分散液中の同じに荷電した粒子間の静電的反発の度合いを反映する。ゼータ電位の大きさが高ければ高いほど、分散液中の粒子はより安定である。ゼータ電位の測定は、下記のように調製された粒子状シリカスラリーで行われた。

#### 【0098】

乾燥シリカを、秤量し、そして 5 ガロンのバケツと被筒付き攪拌機を備えた高せん断のオーバーヘッド試験用混合器 (Silverson Model AX3、Silverson Machines, Inc. (East Longmeadow、マサチューセッツ州)、5200 ~ 5400 rpm で、30 分間 ~ 45 分間運転) を用いて、脱イオン水と混合した。一旦、シリカが、およそ水中に分散され、そしてポンプ送液できるようになったら、このシリカスラリーを蠕動ポンプ (Masterflex 7592-20 system - drive and controller、77601-10 ポンプヘッド、1/P 73 管を使用; Cole-Palmer (Vernon Hills、イリノイ州)) によって、作業タンク (30 ガロン、凸状底部容器) 中にインラインの高せん断 rotor-stator 混合器 (Silverson Model 150LB、蠕動ポンプの後に配置、60 Hz で運転) を備えた混合ループ中に移送し、そしてシリカ凝集体およびいずれかの残留するシリカ顆粒を更に破壊するように粉碎した。作業タンク中のスラリーは、次いで同じ蠕動ポンプを用いて、2 L / 分で、混合ループ中を、いずれかのシリカ凝集体が、適切に粉碎され、そして分配されるのを確実にするように、全スラリー体積の少なくとも 5 ~ 7 回の回転に十分な時間 (45 分間超)、循環された。約 60 rpm で回転する低せん断アンカー翼を備えたオーバーヘッド混合器 (Ika Eurostar power control visc-P7、IKA-Works, Inc. (Wilmington、ノースカロライナ州)) が、作業タンク中で、シリカ粒子のゲル化または沈殿を防止するように用いられた。酸 (ギ酸または酢酸、

10

20

30

40

50

Sigma Aldrich (St. Louis、ミズーリ州) の試薬グレード) または塩 (硝酸カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム、Sigma Aldrich (St. Louis、ミズーリ州) の試薬グレード) を、粉碎の後に、作業タンク中でスラリーに加えた。スラリー中のシリカの量ならびに酸もしくは塩の種類および濃度は、下記の具体的な例の中で示されている。

#### 【0099】

##### 例示的プロセス A

以下の例中で示される場合、方法は、例示的プロセス A を用いて実施された。プロセス A において、乾燥沈降シリカおよび水 (粒子状物質を取り除くためにろ過された市水) を計量し、そして混合し、そして次いで rotor-stator ミル中で粉碎して、シリカスラリーを形成し、そしてこのシリカスラリーを、供給タンク中で、攪拌機および他の rotor-stator ミルを用いて更に粉碎した。このシリカスラリーを、次いで 2 つの攪拌機が装備された作業タンクへと移送した。このシリカスラリーを、作業タンクからホモジナイザーを通して循環して、作業タンクへと戻した。酸 (ギ酸または酢酸、Kong Long Huat Chemicals (マレーシア) から得られた工業グレードまたは塩 (硝酸カルシウム、Mey Chern Chemicals (マレーシア) から得られた工業グレード) の溶液を次いで、作業タンク中にポンプ送液した。このスラリーを、作業タンク内で、攪拌を通して、そして随意選択的に循環ループによって、分散された状態に維持した。好適な時間の後に、シリカスラリーを、ホモジナイザーによって、図 1 a に示されたもののような、密閉された反応区画 (13) へと供給した。スラリー中のシリカの濃度および酸もしくは硝酸カルシウムの濃度は、下記の具体的な例の中で示されている。

#### 【0100】

ラテックスが、蠕動ポンプ (約 40 psig 未満の圧力で) で、第 2 の入口 (11) を通して反応区画 (13) 中にポンプ送液された。ラテックスの流量は、所望の生産速度と結果として得られる製品中のシリカの充填量を得るために、約 300 ~ 1600 kg ラテックス / 時の間に調整された。酸、または塩、または酸と塩の組み合わせを含む均一化されたスラリーが、圧力下で、ホモジナイザーから、図 1 (a) 中に示された第 1 の入口 (3) によって表される、ノズル (0.060 インチ ~ 0.130 インチの内径、(ID)) (3a) へとポンプ送液され、それによってスラリーは、高速のジェットとして、反応区画中に導入された。反応区画内でのラテックスとの接触で、25 m / 秒 ~ 120 m / 秒の速度で流れるシリカスラリーのジェットは、1 m / 秒 ~ 11 m / 秒で流れるラテックスを同伴した。本発明の態様による例では、シリカスラリーのラテックスへの衝突が、シリカ粒子の、ラテックスのゴム粒子との緊密な混合を引き起こし、そしてゴムは凝固し、シリカスラリーとラテックスを、材料の中に捕捉された、材料の全質量を基準として 40 ~ 95 質量 % の水を含む、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を含む材料へと転換した。最終製品におけるシリカのゴムに対する比率 (例えば、15 ~ 180 phr のシリカ) を修正し、そして所望の生産速度を達成するために、シリカスラリーの流量 (500 ~ 1800 kg / 時) またはラテックスの流量 (300 ~ 1800 kg / 時) または両方に、調整を加えた。生産速度 (乾燥材料基準) は、200 ~ 800 kg / 時であった。材料の脱水および乾燥に続くゴム中の具体的なシリカ含有量 (TGA 分析による) が、下記の例中に列挙されている。

#### 【0101】

##### プロセス A 脱水

材料は、反応区画から大気圧で 200 ~ 800 kg / 時 (乾燥質量) の流量で脱水押出機 (French Oil Machinery Company (Piqua、オハイオ州)) 中に排出された。この押出機 (内径 8.5 インチ) は、種々のダイ孔ボタン構成を備えたダイプレートを装備されており、そして 90 ~ 123 RPM の典型的な回転速度、400 ~ 1300 psig のダイプレート圧、および 80 kW ~ 125 kW の出力で運転された。この押出機中で、シリカ含有ゴムは、圧縮され、そしてシリカ含有ゴムの外に搾り出された水は、押出機の細い隙間を開けたバレルを通して排出された。典型的には 15 ~ 60 質量 % の水を含む脱水され

た製品が、押出機の出口で得られた。

【0102】

プロセスA 乾燥および冷却

脱水された製品は、連続式配合機（Farrel連続式混合器（FCM）、Farrel Corporation（Ansonia、コネティカット州）、#7および15ローター付き）中に落下され、ここでそれは乾燥され、素練りされ、そして1～2phrの酸化防止剤（例えば、Flexsys（St. Louis、ミズーリ州）の6PPD）、および随意選択的に、シランカップリング剤（例えば、Momentive Performance Materials, Inc.（Waterford、ニューヨーク州）から得られるNXTシラン、シリカ質量を基準として8質量%のシラン）と混合された。FCMの水ジャケットの温度は、100に設定され、そして排出オリフィスでのFCM温度は、140～180であった。FCMを出る、素練りされ、脱水されたエラストマー複合材の水分含有量は、約1質量%～5質量%であった。この製品は、オープンミル上で、更に素練りされ、そして冷却された。エラストマー複合材のゴムシートが、オープンミルから直接に切断され、丸められ、そして空気中で冷却された。

10

【0103】

例示のプロセスB

以下の例で表される場合には、例示的な方法は、例示のプロセスBを用いて実施された。プロセスBでは、乾燥シリカが秤量され、そして5ガロンのバケツと、被筒付きの攪拌機を備えた高せん断のオーバーヘッドの試験用混合器（Silverson Model AX3、Silverson Machines, Inc.（East Longmeadow、マサチューセッツ州）、5200rpm～5400rpmで30～45分間得運転）を用いて、脱イオン水と混合された。一旦、シリカが概ね水中に分散され、そしてポンプ送液できるようになったら、シリカスラリーは、蠕動ポンプ（Masterflex 7592-20 system - drive and controller、77601-10ポンプヘッド、I/P 73管を使用；Cole-Palmer（Vernon Hills、イリノイ州））によって、作業タンク（30ガロン、凸状底部容器）中にインラインの高せん断rotor-stator混合器（Silverson Model 150LB、蠕動ポンプの後に配置、60Hzで運転）を備えた混合ループ中に移送し、そしてシリカ凝集体およびいずれかの残留するシリカ顆粒を更に破壊するように粉碎した。作業タンク中のスラリーは、次いで2L/分で、混合ループ中を、いずれかのシリカ凝集体が、適切に粉碎され、そして分散されるのを確実にするように、全スラリー体積の少なくとも5～7回の回転に十分な時間（45分間超）、循環された。約60rpmで回転する低せん断アンカー翼を備えたオーバーヘッド混合器（Ika Eurostar power control visc-P7、IKA-Works, Inc.（Wilmington、ノースカロライナ州））が、作業タンク中で、シリカ粒子のゲル化または沈殿を防止するように用いられた。酸（ギ酸または酢酸、Sigma Aldrich（St. Louis、ミズーリ州）の試薬グレード）または塩（硝酸カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム塩、Sigma Aldrich（St. Louis、ミズーリ州）の試薬グレード）を、粉碎の後に、作業タンク中でスラリーに加えた。スラリー中のシリカの量ならびに酸もしくは塩の種類および濃度は、下記の具体的な例についてテーブル4中に示されている。

20

30

【0104】

ラテックスが、蠕動ポンプ（Masterflex 7592-20 system - drive and controller、77601-10ポンプヘッド、I/P 73管を使用；Cole-Palmer（Vernon Hills、イリノイ州））を用いて、第2の入口（11）を通して、図1（b）中に示したのと同様に構成された、反応区画（13）中にポンプ送液された。ラテックスの流量は、エラストマー複合材のシリカのゴムに対する比率を修正するために約25kg/時～約250kg/時の間に調整された。

40

【0105】

シリカが水中に良好に分散された場合には、スラリーは、作業タンクからダイヤフラム計量ポンプ（LEWA-Nikkiso America, Inc.（Holliston、マサチューセッツ州））を通して、脈動ダンパーを通して（ダイヤフラムの動作に起因する圧力変動を低減するため）、回収ループ「T」連結器を介して反応区画かまたは作用タンクのいずれか中にポンプ送液

50

された。スラリーの方向は、2つの空気作動のボール弁によって制御され、一方は、スラリーを反応区画に向け、そして他方は、スラリーを作業タンクへと向ける。シリカスラリーをラテックスと混合する準備が整った場合には、反応区画への第1の入口(3)に供給するラインは、両方の弁を閉じることによって、100psig~150psigに加圧される。スラリーを反応区画へと向かわせるボール弁は、次いで開放され、そして加圧されたシリカスラリーは、図1(b)中に示されるノズル(0.020インチ~0.070インチの内径)(3a)へと、100psig~150psigの初期圧力で、スラリーが、反応区画中に高速のジェットとして導入されるように、供給された。反応区画内でのラテックスとの接触で、15m/秒~80m/秒の速度で流れるシリカスラリーのジェットは、0.4m/秒~5m/秒で流れるラテックスを同伴した。本発明の態様による例では、シリカスラリーのラテックスへの衝撃が、シリカ粒子の、ラテックスのゴム粒子との緊密な混合を引き起こし、そしてゴムは凝固し、シリカスラリーとラテックスを、シリカ粒子と、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相内に捕捉された40~95質量%の水とを含むエラストマー複合材へと転換した。結果として得られる製品におけるシリカのゴムに対する比率(例えば、15~180phrのシリカ)を修正し、そして所望の連続的な生産速度(乾燥材料基準で30kg/時~200kg/時)を達成するために、シリカスラリーの流量(40~80kg/時)またはラテックスの流量(25kgラテックス/時~300kgラテックス/時)または両方に、調整を加えた。脱水および乾燥に続くシリカのゴムに対する比率(phr)含有量が、が、下記の例中に列挙されている。

【0106】

プロセスB 脱水

【0107】

反応区画から排出された材料は、受け皿内部で、回収され、そして2枚のアルミニウム板の間に挟まれた。この「サンドイッチ状のもの」は、次いで、液圧プレス(2つの圧盤間に挿入された。2500psigの圧力が、アルミニウム板に加えられ、ゴム製品の内部に捕捉されていた水が、搾り出された。必要な場合には、搾られた材料は、より小さな小片に折りたたまれ、そして絞り出すプロセスが、ゴム製品の水の含有量が40質量%未満となるまで液圧プレスを用いて繰り返された。

【0108】

プロセスB 乾燥および冷却

脱水された製品は、乾燥および素練りして、素練りされ、脱水されたエラストマー複合材を形成するために、ブラベンダー混合器(300cc)中に入れられた。ローターを被覆するに十分な脱水された材料が、この混合器中に充填された。この混合器の初期の温度は、100に設定され、そしてローター速度は通常60rpmであった。脱水された製品中に残る水は、水蒸気に変換され、そして混合プロセスの間に、この混合器の外に蒸発した。この混合器中の材料が蒸発の結果として膨張したので、いずれかのあふれた材料は、必要に応じて取り除かれた。シランカップリング剤(Momentive Performance Materials, Inc. (Waterford、ニューヨーク州)から得られるNXTシラン、シリカ質量を基準として8質量%のシラン)および/または酸化防止剤(6PPD、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、Flexsys (St. Louis、ミズーリ州))のいずれかまたは両方を、この混合器の温度が140超である時に、この混合器へと随意選択的に加えた。この混合器の温度が160に到達した場合には、この混合器内の材料は、材料が排出される前に、ローター速度を変えることによって、2分間に亘って、160~170に保持された。素練りされ、脱水されたエラストマー複合材は、次いでオープンミル上で処理された。このミルから引き取られるこの材料の水分含有量は、典型的には2質量%未満であった。

【0109】

ゴム配合物の調製

【0110】

プロセスAまたはプロセスBのいずれかによって得られた、乾燥されたエラストマー複

10

20

30

40

50

合材が、テーブルA中の配合およびテーブルB中に概略を示された手順に従って配合された。乾燥する間にシランまたは酸化防止剤のいずれかが加えられたシリカエラストマー複合材では、最終的な配合組成物は、テーブルAに明記したとおりである。配合する間に加えられたシランカップリング剤および/または酸化防止剤の量は、然るべく調整された。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

テーブルA

成分	p h r
複合材中のNR	1 0 0
複合材中のシリカ	S
6PPD* (酸化防止剤)	2. 0
シラン(NXTシラン**)	0.08 x (phr シリカ)
Z n O	4
ステアリン酸	2
D P G***	1. 5
Cure Rite (商標) BBTS****	1. 5
硫黄	1. 5

\* N- (1, 3-ジメチルブチル) -N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (Flexsys (St. Louis, ミズーリ州))

\*\* 主要活性成分: S- (3- (トリエトキシシリル) プロピル) オクタンチオアート (Momentum (Friendly, ウェストバージニア州))

\*\*\* ジフェニルグアニジン (Akrochem (Akron, オハイオ州))

\*\*\*\* N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド (Emerald Performance Materials (Cuyahoga Falls, オハイオ州))

NR=天然ゴム

S=上記のとおり

【 0 1 1 2 】

【表 2】

テーブルB

	時間 (分間)	操作
段階 1		ブラベンダー混合器 (300cc), 65%充填率, 60rpm, 100°C
	0	ゴム-シリカ複合材を加える
	1	必要に応じて、シランカップリング剤を加える
		150°Cで開始して2分間保持する
	2	掃引し (Sweep) そして6PPDを加えて、 更に1分間150°Cで混合する
	3	掃引する
		排出する、160°C
		ロールミルを通過させる 6回
段階 2		ブラベンダー混合器 (300cc), 63%充填率, 60rpm, 100°C
	0	段階 1 の配合物を加える
	1	酸化亜鉛およびステアリン酸を加える
	2	掃引する
	4	排出する、150°C
		ロールミルを通過させる 6回
段階 3		ブラベンダー混合器 (300cc), 63%充填率, 60rpm, 100°C
	0	段階 2 の配合物、硫黄および促進剤を加える
	0.5	掃引する
	1	排出する
		適切なバンドで1分間ロールミル。取り出し、 そして6回のエンドロールを実施。所望の厚さ にシート出し。

## 【0113】

加硫を、150 に設定された加熱されたプレス中で、慣用のゴムレオメータによって決定された時間 (すなわち、 $T_{90} + T_{90}$  の10%、ここで  $T_{90}$  は、90%の加硫を達成するまでの時間である) に亘って行った。

## 【0114】

ゴム/シリカ配合物の性質

## 【0115】

加硫された試料の引張特性 ( $T_{300}$  および  $T_{100}$ 、破断時伸び、引張強度) が、ASTM 標準 D-412 に従って測定された。タンデルタ  $60^\circ$  を、10Hz および  $60$  での0.01%と60%との間のねじれでの動的ひずみ掃引 (dynamic strain sweep) を用いて測定した。 $\tan \delta$  が、この範囲の歪みでの  $\tan \delta$  の最大値として採られた。

## 【0116】

例 1

## 【0117】

27.8質量%のZeosil (商標) 1165シリカを含むシリカスラリーを、スラリーゼータ電位試験法に関連して上記したように調製した。このスラリーを、次いで脱イオン水または、27.8質量%のスラリーの超遠心分離から得られた上澄み液のいずれかを用いて希釈して、種々のシリカ濃度の一連のシリカスラリーを作った。種々のシリカスラリーのゼ

ータ電位を、スラリー中のシリカ濃度とスラリーのゼータ電位との間の関係を示すために、測定した。シリカスラリーのゼータ電位は、テーブル 1 中に示されているように、シリカスラリーが脱イオン水を用いて作られた場合には、シリカ濃度に依存するよう見える。しかしながら、テーブル 2 に示されているように、スラリーが、27.8 質量%のスラリーの超遠心分離から得られた上澄み液を用いて希釈された場合には、ゼータ電位は、異なるシリカ濃度において、概ね同じに留まる。

【表 3】

テーブル 1 脱イオン水を用いて作られたスラリーのゼータ電位

スラリー中のシリカ濃度 (w/w)	6%	10%	15%	20%	22%	25%
ゼータ電位 (mV)	-46.4	-42.7	-39.6	-36.2	-34.7	-32.3
pH	5.19	5.04	4.92	4.86	4.83	4.77

10

【表 4】

テーブル 2 27.8 質量%のシリカスラリーの上澄み液を用いた 27.8 質量%のシリカスラリーの希釈から作られたシリカスラリーのゼータ電位

スラリー中のシリカ濃度 (w/w)	6%	22%
ゼータ電位 (mV)	-31.5	-31.4
pH	4.86	4.79

20

【0118】

この結果は、そのようなシリカスラリーが脱イオン水で希釈された場合には、ゼータ電位の大きさの増加は、スラリー中のイオン強度の低下に大部分は起因することを示している。シリカスラリー中のイオンは、シリカ粒子の製造プロセスからのシリカ中に存在する残留塩からであることが信じられる。シリカスラリーのゼータ電位の高い大きさ（すべて 30 mV 超）は、シリカがスラリー中で高い静電的な安定性を有していることを示している。

30

【0119】

例 2

【0120】

塩または酸を種々の濃度でシリカスラリーへ加えることの、それらのスラリーのゼータ電位への効果が、テーブル 3 に示されている。スラリーは、上記のスラリーゼータ電位試験法によって脱イオン水で調製された。テーブル 3 にまとめられたデータは、シリカスラリーおよび不安定化されたシリカスラリーのゼータ電位の、シリカ濃度、塩濃度、および酸濃度への依存性を示している。シリカスラリーへの塩または酸の添加は、ゼータ電位の大きさ、従ってシリカスラリーの安定性を低下させる。テーブル 3 に示されているように、ゼータ電位は、スラリーまたは不安定化されたスラリー中の塩もしくは酸の濃度に大部分は依存しており、そしてシリカ濃度には依存していない。

40

【0121】



【表 5】

テーブル3 種々のスラリー濃度、塩濃度、および酸濃度におけるシリカのスラリーおよび不安定化されたスラリーのゼータ電位

スラリー中のシリカ濃度 (質量%)	[CaCl <sub>2</sub> ] (mM)	[酢酸] (mM)	[ギ酸] (mM)	ゼータ (mV)	pH
22.0	0	0	0	-34.4	4.80
6.0	0	0	0	-45.0	ND
22.0	10.6	0	0	-24.2	4.49
22.0	29.7	0	0	-17.0	4.27
22.0	51.1	0	0	-14.6	4.17
22.0	105	0	0	-9.2	ND
22.0	155	0	0	-6.4	ND
6.0	4.6	0	0	-29.9	ND
6.0	10.4	0	0	-23.4	ND
6.0	27.6	0	0	-18.5	ND
6.0	46.4	0	0	-15.4	ND
6.0	140	0	0	-7.7	ND
22.0	0	98	0	-23.6	3.72
22.0	0	192	0	-21.4	3.65
22.0	0	564	0	-17.1	3.26

【0122】

【表 6】

テーブル3 (続き)

スラリー中のシリカ濃度 (質量%)	[CaCl <sub>2</sub> ] (mM)	[酢酸] (mM)	[ギ酸] (mM)	ゼータ (mV)	pH
22.0	0	1857	0	-12.7	ND
6.0	0	27	0	-33.6	3.84
6.0	0	45	0	-29.9	3.68
6.0	0	174	0	-22.1	3.38
6.0	0	431	0	-18.9	3.61
22.0	0	0	118	-15.3	3.17
22.0	0	0	197	-14.2	2.96
22.0	0	0	731	-10.7	2.46
22.0	0	0	1963	-6.5	2.04
6.0	0	0	36	-17.7	3.07
6.0	0	0	42	-17.4	3.04
6.0	0	0	168	-14.6	2.62
6.0	0	0	456	-11.4	2.29
22.0	10.7	0	130	-12.9	3.04
22.0	26.6	0	248	-9.0	2.78
22.0	101	0	978	-3.1	2.10
6.0	4.7	0	36	-15.9	3.12
6.0	46.4	0	224	-10.1	2.41

ND=不検出

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 3 】

テーブル 3 に示された結果は、シリカスラリーおよび不安定化されたシリカスラリーのゼータ電位の、酢酸濃度およびシリカ濃度への依存性を示している。これらのデータは、ゼータ電位値は、シリカ濃度よりも酸濃度により依存することを示している。ゼータ電位の酸濃度およびシリカ濃度との間の同様の関係が、ギ酸についても観察される。与えられた濃度で、ギ酸は、ゼータ電位の大きさを、酢酸よりも低下させる。テーブル 3 に示されているように、ギ酸と塩化カルシウムの組み合わせは、ゼータ電位の大きさを低下させるのに有効であった。テーブル 3 のデータは、スラリー中のシリカ粒子の安定性は、不安定化剤、例えば、酸もしくは塩または酸と塩の組み合わせ、の添加によって効果的に低下させることができることを示している。同様の結果が、硝酸カルシウムおよび酢酸カルシウムについても観察された。

10

## 【 0 1 2 4 】

例 3

## 【 0 1 2 5 】

この例では、シリカ分散液をエラストマーラテックスと接触させる前にシリカ粒子の分散液を不安定化させることの重要性が確立された。特に、4 つの実験が、3 種までの流体を密閉された反応区画 ( 1 3 ) 中に導入するために、3 つの入口 ( 3 、 1 1 、 1 4 ) を備えた、図 1 の混合装置 ( c ) を用いて実施され、それによって、1 つの流体が他の流体に、90 度の角度で、15 m / 秒 ~ 80 m / 秒の速度で、高速のジェットとして衝突した ( 図 1 ( c ) を参照 ) 。4 つの実験の 3 つでは、シリカが、プロセス B 中で上記したように粉砕され、そして酢酸が、下記の例 3 - A ~ 3 - D に記載したように随意選択的に加えられた。スラリーまたは不安定化されたスラリーは、次いで 100 p s i g ~ 150 p s i g に加圧され、そして入口 ( 3 ) を通して密閉された反応区画中に、時間当たり 60 リットル ( L / 時 ) の体積流量で供給され、それによって、スラリーまたは不安定化されたスラリーは、80 m / 秒の高速ジェットとして、反応区画中に導入された。同時に、天然ゴムラテックス濃縮物 ( Chemionics Corporation ( Tallmadge 、オハイオ州 ) の 60CX12021 ラテックス、31 質量 % の乾燥ゴム含有量、脱イオン水で希釈された ) が、蠕動ポンプを通して第 2 の入口 ( 1 1 ) 中に、106 L / 時の体積流量および 1 . 8 m / 秒の速度で導入された。それらの速度は、50 p h r ( 100 質量部の乾燥ゴム当たりの部数 ) のシリカを含むエラストマー複合材製品を生じるように選択され、そして流量が調整された。シリカスラリーもしくは不安定化されたシリカスラリーおよびラテックスは、低速のラテックス流とシリカスラリーもしくは不安定化されたスラリーの高速ジェットとを混合し、衝突の地点で、ラテックスの流れを、シリカスラリーもしくは不安定化されたシリカスラリーのジェットに同伴させることによって、混合された。生産速度 ( 乾燥材料基準で ) は、50 k g / 時に設定された。このプロセスによって生成されたゴム複合材中のシリカのゴムに対する具体的な実際の比率は、以下の例中に列挙されている。T G A は、プロセス B 法に従った乾燥に続いて実施された。

20

30

## 【 0 1 2 6 】

例 3 - A

## 【 0 1 2 7 】

第 1 の流体 : 6 . 2 質量 % ( または、1 . 18 M ) の酢酸を含む 25 質量 % のシリカの不安定化された水性分散液が、上記のプロセス B に記載したように調製された。不安定化されたスラリーのゼータ電位は - 14 m V であり、このスラリーが、酸によって有意に不安定化されていたことを示していた。不安定化されたシリカスラリーは、圧力下で、第 1 の入口 ( 3 ) 中に連続的にポンプ送液された。

40

## 【 0 1 2 8 】

第 2 の流体 : エラストマーラテックスが、第 2 の入口 ( 1 1 ) を通して、反応区画へと供給された。

## 【 0 1 2 9 】

第 1 の流体は、反応区画中で、第 2 の流体に衝突した。

50

## 【0130】

結果：低速のラテックス流が不安定化されたシリカスラリーの高速ジェット中に同伴されることによって、不安定化されたシリカスラリーとラテックスが緊密に混合された場合には、液体から固体相への転換が、反応区画中で起こった。同伴プロセスの間に、シリカは、ラテックス中に緊密に分配され、そして混合物は固体相へと凝固され、固体相は、70質量%～85質量%の水を含んでいた。結果として、ウォームまたはロープ状の形状の、固体のシリカ含有の連続したゴム相の流れが、反応区画の出口(15)で得られた。この複合材は、弾性であり、そして破断することなしに、当初の長さの130%まで伸びることができた。乾燥された製品のTGA分析は、エラストマー複合材が58phrのシリカを含むことを示していた。

10

## 【0131】

例3-B

## 【0132】

第1の流体：6.2質量%の酢酸を含む、シリカの25質量%の不安定化された水性分散液が、上記のプロセスBに従って調製された。このスラリーのゼータ電位は、-14mVであり、このスラリーが酸によって有意に不安定化されていることを示していた。この不安定化されたシリカスラリーが、圧力下で第1の入口(3)中にポンプ送液された。

## 【0133】

第2の流体：エラストマールラテックスが第2の入口(11)を通して反応区画へと供給された。

20

## 【0134】

第3の流体：脱イオン水もまた、第3の入口(14)を通して、60L/時の体積流量および1.0m/秒の速度で、反応区画中に注入された。

## 【0135】

これらの3つの流体は、反応区画中で互いに合流し、そして衝突した。

## 【0136】

結果：液体から固体相への転換が、反応区画中で起こり、そしてロープまたはウォーム状の形態の固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相が、反応区画の出口から得られた。シリカおよび/またはラテックスを含む有意な量の濁った液体が、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相とともに出口(7)から流出した。シリカ含有の連続したゴム相は、複合材の質量を基準として、約70質量%～約75質量%の水を含んでいた。乾燥した製品のTGA分析から、このエラストマー複合材は、44phrのシリカを含むことが示された。従って、第3の入口を通して水の添加は、このプロセスに悪影響があり、より低いシリカ含有量の製品(例3-Aでの58phrに対して、44phr)、および有意な廃棄物をもたらした。

30

## 【0137】

例3-C

## 【0138】

第1の流体：シリカなしの、10質量%の酢酸水溶液が調製された。この酸性流体を、蠕動ポンプを用いて60L/時の体積流量で、第3の入口(14)を通して、反応区画中に、反応区画に入る時点で1.0m/秒の速度で、ポンプ送液した。

40

## 【0139】

第2の流体：エラストマールラテックスを、第2の入口(11)を通して、蠕動ポンプによって、1.8m/秒の速度および106L/時の体積流量で、反応区画へと供給した。

## 【0140】

これらの2つの流体は、反応区画中で互いに合流し、そして衝突した。

## 【0141】

結果：固体のウォーム状の、粘着性のあるゴム相が形成された。乾燥された製品のTGA分析によって、この固体のゴム相は、シリカを含まないことが示された。

## 【0142】

50

## 例 3 - D

## 【 0 1 4 3 】

第 1 の流体：酢酸なしの、シリカの 2 5 質量 % の水性分散液が、上記のプロセス B に従って調製された。このシリカスラリーを、圧力下で、6 0 L / 時の体積流量、および反応区画へ入る時点で 8 0 m / 秒の速度で、第 1 の入口 ( 3 ) 中に連続的にポンプ送液した。このスラリーのゼータ電位は、- 3 2 m V であり、このシリカは、このスラリー中に安定に分散されていることを示していた。従って、この例 3 - D では、シリカスラリーは、ラテックス流体への衝突の前に、スラリーへの酸の添加によって不安定化されなかった。

## 【 0 1 4 4 】

第 2 の流体：エラストマーラテックスを、第 2 の入口 ( 1 1 ) を通して、蠕動ポンプで、1 . 8 m / 秒の速度および 1 0 6 L / 時の体積流量で、反応区画へと供給した。

## 【 0 1 4 5 】

第 3 の流体：第 1 および第 2 の流体の初期の連続的な流れの後に、1 0 質量 % の酢酸水溶液が、第 3 の入口 ( 1 4 ) を通して、反応区画中に、0 L / 時から 6 0 L / 時に増加された体積流量および、0 m / 秒から 1 . 0 m / 秒に増加された速度で、反応区画中に注入された。全ての 3 つの流体は、反応区画中で互いに衝突し、そして混合された。

## 【 0 1 4 6 】

結果：最初は、酸の注入の前に、シリカを含む連続的なゴム相は形成されず、そして濁った液体だけが反応区画の出口 ( 1 5 ) から出てきた。酸の反応区画 ( 1 3 ) への注入によって、第 3 の入口を通した酢酸の流れが、0 L / 時から 6 0 L / 時へと増加されるにつれて、ウォーム状の半固体のシリカ含有の連続したゴム相が形成され始めた。出口から流れる材料は、なお有意な量の濁った液体を含んでおり、有意な量の廃棄物を示していた。乾燥された製品の T G A 分析によって、この実験で形成されたシリカ含有の連続したゴム相は、2 5 p h r のシリカしか含んでいないことが示された。選択された生成条件および用いられたシリカの量を基にすると、シリカが、シリカ含有のゴム相中に、例 3 - A のように実質的に組み込まれている場合には、このシリカは、5 0 p h r を超えるシリカを含むシリカ含有のゴム相を生じるであろう。

## 【 0 1 4 7 】

これらの実験は、所望のシリカ含有の、連続したゴム相を得るためには、シリカスラリーは、エラストマーラテックスとの最初の衝突の前に、不安定化されなければならないことを示している。例 3 - A では、固体のシリカ含有の連続したゴム相内へのシリカの効果的な捕捉と考えられるものを達成したが、しかしながら例 3 - D は、初期に安定なシリカスラリーを用いた比較のプロセスを示しており、そして初期に不安定化されたシリカスラリーを用いた例 3 - A の半分未満の効率を示した。反応区画の出口箇所を出る濁った液体の観察結果は、シリカのラテックスとの不十分な混合、およびシリカのより少ない割合しか連続したゴム相内に捕捉されないことを示している。比較のプロセス 3 B および 3 D では、混合の間に流体の不十分な不安定化があったことが理論付けられる。これらの結果は、第 1 の流体と第 2 の流体が互いに混合されている間に、更なる流体が加えられた場合には、シリカの不十分な捕捉が起こり、そしてそのようなプロセス条件では、望ましくない量の廃棄物が発生することを更に示している。

## 【 0 1 4 8 】

## 例 4

## 【 0 1 4 9 】

これらの例では、本発明の種々の態様によるプロセスが、図 1 ( ( a ) または ( b ) のいずれか ) に示された装置で、テーブル 4 中に記載された種々の条件下で、上記のプロセス A またはプロセス B を用いて、実施された。運転条件は、テーブル 4 に記載されたシリカのゴムに対する比率を備えた固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を生じるように選択された。

## 【 0 1 5 0 】

【表 7】

テーブル 4

例	プロセス A/B	スラリー中の シリカ <sup>a</sup> 濃度 (質量%)	ラテックス の種類	ラテックス中 のゴム含有量 (DRC) (質量%)	ラテックス 質量% NH <sub>3</sub> (質量%)	塩の種類	スラリー中 の塩濃度 (質量%)	ゼータ 電位 (Est.) <sup>b</sup> (mV)
4-1	A	20	濃縮物	31.9	0.53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0	-12.2
4-2	B	25	濃縮物	31	0.27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.75	-13.9
4-3	B	25	フィルト <sup>c</sup>	33	0.60	N/A	0.00	-10.5
4-4	A	18.5	濃縮物	31	0.70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.75	-14.1
4-5	A	18.5	濃縮物	30.6	0.70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.39	-18.4
4-6	B	20	濃縮物	31	0.27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-1.8
4-7	A	20.0	濃縮物	31.9	0.53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12.2
4-8	A	10.0	濃縮物	31.9	0.53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	-17.1
4-9	A	10.0	濃縮物	31.9	0.53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	-17.1
4-10	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12.2
4-11	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12.2
4-12	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.3	-10.6
4-13	A	10.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.65	-15.4
4-14	A	10.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.65	-15.4
4-15	A	20.0	濃縮物	31.9	0.53	N/A	0	-15.1
4-16	A	10.0	濃縮物	31.9	0.53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.55	-6.6
4-17	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.33	N/A	0	-17.6
4-18	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.33	N/A	0	-17.6
4-19	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6.1
4-20	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6.1

10

20

30

【 0 1 5 1 】

【表 8】

テーブル 4 (続き)

例	プロセス A/B	スラリー中の シリカ <sup>a</sup> 濃度 (質量%)	ラテックス の種類	ラテックス中 のゴム含有量 (DRC) (質量%)	ラテックス 質量% NH <sub>3</sub> (質量%)	塩の種類	スラリー中 の塩濃度 (質量%)	ゼータ 電位 (Est.) <sup>b</sup> (mV)
4-21	A	20.0	フィルト <sup>c</sup>	32.7	0.33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6.1
4-22	A	16.0	濃縮物	31.9	0.53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-1.8
4-23	B	25	濃縮物	31	0.27	CaCl <sub>2</sub>	0.60	-12.8
4-24	B	25	濃縮物	31	0.27	N/A	0	-10.6
4-25	B	25	濃縮物	31	0.27	N/A	0	-10.4
4-26	A	19.6	フィルト <sup>c</sup>	32.8	0.66	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.90	-12.9
4-27	A	19.6	フィルト <sup>c</sup>	32.8	0.66	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.90	-12.9
4-28	B	25	濃縮物	30.5	0.27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.75	-13.9
4-29	B	25	フィルト <sup>c</sup>	33.0	0.60	N/A	0.00	-9.8
4-30	B	25	濃縮物	31.0	0.27	CaCl <sub>2</sub>	1.50	-6.9
4-31	B	25	フィルト <sup>c</sup>	33.0	0.60	N/A	0.00	-7.7
4-32	B	25	濃縮物	31	0.27	N/A	0.00	-10.6
4-33	B	25	濃縮物	31	0.27	N/A	0.00	-10.4
4-34	B	25	濃縮物	31.0	0.27	CaCl <sub>2</sub>	1.00	-9.5
4-35	A	18.5	濃縮物	30.6	0.70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.22	-22.0
4-36	B	25	濃縮物	31	0.60	N/A	0.00	-13.7
4-37	B	25	濃縮物	31.0	0.27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.52	-12.8
4-38	A	15.0	フィルト <sup>c</sup>	32.8	0.66	N/A	0.00	-11.3
4-39	A	16.5	濃縮物	30.6	0.68	N/A	0.00	-16.5
4-40	B	25	濃縮物	30.9	0.30	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.04	-5.0
4-41	B	15	濃縮物	30.5	0.27	N/A	0.00	-20.0
4-42	B	25	濃縮物	30.5	0.27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.59	-3.0
4-43	B	25	濃縮物	31	0.27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.00	-12.1

N/A=該当なし

## 【0152】

a. 例 4 - 6 および 4 - 22 では、Agilon 454 シリカ (シランカップリング剤で処理された沈降シリカ、PPG Industries Inc. から入手) を用いた。例 4 - 24 および 4 - 32 では、Zeosil (商標) 175GR シリカ (慣用の沈降シリカ、Solvay S.A. から入手) を用いた。例 4 - 25 および 4 - 33 では、Zeosil (商標) Premium 200MP シリカ ( $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  の高い表面積を有する HDS、Solvay S.A. から入手) を用いた。例 4 - 41 では、Hi-Sil (商標) 243LD シリカ (PPG Industries Inc. から入手) を用い、そして例 4 - 42 では、Agilon 400 シリカ (PPG Industries Inc. から入手) を用いた。全ての他の例では、ZEOSIL (商標) Z1165 MP 沈降シリカを用いた。例 4 - 38 では、シリカスラリー中に 1.5 質量% (全スラリー質量基準で) の N134 カーボンブラック (Cabot Corporation) を含んでいた。

b. ゼータ電位値は、同じ品種のシリカのスラリーの、塩もしくは酸の濃度に対するゼータ電位依存性の実験的な曲線からの内挿によって決定した。

## 【0153】

【表 9】

テーブル 4 (続き、4-1~)

例	酸の種類	スラリー中の 酸の質量% (wt%)	酸/NH <sub>3</sub> モル比	入口 ノズル 速度 <sup>o</sup> (m/s)	実際の シリカ 充填量 (phr)	スラリー 流量 <sup>d</sup> (L/hr)	ラテックス 流量 <sup>d</sup> (L/hr)	スラリーの ラテックスに 対する流量比 (v/v)
4-1	N/A	0	0.00	49	38.4	540	703	0.77
4-2	N/A	0	0.00	75	86.3	60	59	1.01
4-3	ギ酸	2.5	1.45	11	69	60	76	0.79
4-4	N/A	0	0	50	26	788	1541	0.51
4-5	N/A	0	0	47	45.6	827	1112	0.74
4-6	N/A	0	0.00	76	49.2	60	56	0.94
4-7	N/A	0	0.00	75	54.8	828	593	1.40
4-8	N/A	0	0.00	78	29.5	950	805	1.18
4-9	N/A	0	0.00	78	63.6	950	379	2.51
4-10	N/A	0	0.00	76	45.4	738	794	0.93
4-11	N/A	0	0.00	76	76.9	738	491	1.50

10

20

【 0 1 5 4 】

【表 10】

テーブル4 (続き、4-12~)

例	酸の種類	スラリー中の酸の質量% (wt%)	酸/NH <sub>3</sub> モル比	入口ノズル速度° (m/s)	実際のシリカ充填量 (phr)	スラリー流量 <sup>d</sup> (L/hr)	ラテックス流量 <sup>d</sup> (L/hr)	スラリーのラテックスに対する流量比 (v/v)
4-12	N/A	0	0.00	76	38.2	738	938	0.79
4-13	N/A	0	0.00	78	52	950	484	1.96
4-14	N/A	0	0.00	78	77.8	950	300	3.17
4-15	酢酸	4.70	4.01	75	25.4	828	593	1.40
4-16	酢酸	2.35	3.21	78	18.1	950	403	2.36
4-17	酢酸	2.80	3.14	75	54.8	945	826	1.14
4-18	酢酸	2.80	3.93	75	67.2	945	660	1.43
4-19	酢酸	2.8	1.77	76	54.9	963	841	1.14
4-20	酢酸	2.8	2.36	76	43.3	630	734	0.86
4-21	酢酸	2.8	1.77	76	34.0	630	978	0.64
4-22	N/A	0	0.00	117	46.6	966	773	1.25
4-23	N/A	0	0.00	75	50.4	60	68	0.88
4-24	ギ酸	2.5	2.93	6475	60	5160	81	0.74
4-25	ギ酸	2.6	2.34	75	47	60	103	0.58
4-26	N/A	0	0.00	103	110	1639	827	1.98
4-27	N/A	0	0.00	119	175	1902	648	2.94
4-28	N/A	0	0.00	75	86.3	60	59	1.01
4-29	ギ酸	3.2	1.45	21	97	60	97	0.62
4-30	N/A	0	0	19	138	60	43	1.38
4-31	ギ酸	7.1	1.45	29	27	60	214	0.28
4-32	ギ酸	2.5	4.19	75	ND	60	57	1.06
4-33	ギ酸	2.6	4.26	75	ND	60	57	1.06
4-34	N/A	0	0.00	19	122	60	37	1.63
4-35	N/A	0	0.00	87	ND	1090	932	1.17

【0155】



【表 1 1】

テーブル 4 (続き、4-36~)

例	酸の種類	スラリー中の酸の質量% (wt%)	酸/NH <sub>3</sub> モル比	入口ノズル速度 <sup>c</sup> (m/s)	実際のシリカ充填量 (phr)	スラリー流量 <sup>d</sup> (L/hr)	ラテックス流量 <sup>d</sup> (L/hr)	スラリーのラテックスに対する流量比 (v/v)
4-36	酢酸	6.2	1.82	64	58	60	114	0.53
4-37	ギ酸	0.9	1.47	29	ND	60	57	1.06
4-38	ギ酸	2.0	1.59	41	44	800	626	1.28
4-39	酢酸	3.6	1.81	64	40.4	800	743	1.08
4-40	N/A	0	0.00	29	ND	60	88	0.68
4-41	酢酸	1.8	4.11	77	29	60	30	2.02
4-42	N/A	0	0	75	70.9	60	58	1.04
4-43	N/A	0	0	75	ND	60	142	0.42

ND=不検出, N/A=該当なし

c. 入口ノズル速度は、シリカスラリーが、ラテックスと接触する前に、反応区画（13）へと、第1の入口（3）におけるノズル（3a）を通過するときの、シリカスラリーの速度である。

d. スラリーおよびラテックス流量は、シリカスラリーおよびラテックス流体の、それらが反応区画へと供給されるとき、それぞれのL/時での体積流量である。

## 【0156】

例4-13および4-14以外の全ての例において、選択された運転条件で、概ね円筒形の形状の、固体のシリカ含有の連続したゴム相がもたらされた。多量の水を含むこの製品は、弾性であり、そして圧縮性であり、そして手で圧縮した場合に、水を放出し、そして固形分を保持していた。この固体材料は、伸ばされることができ、例えば例4-17の材料は、破断することなく、その初期の長さの130~150%まで伸ばされるまたは引き延ばされることができた。シリカ粒子は、連続的なゴム相をとおして、均一に分配されていることが観察され、そしてこの製品は、遊離したシリカ粒子およびより大きなシリカ粒を、表面の外部上と内部の両方に、実質的に含まなかった。例の幾つか（4-13および4-14）では、選択された操作条件で、半固体のシリカ含有の連続したゴム相を含む、ペースト状の軟度を有する半固体の製品がもたらされた。シリカ粒子が、目視の試験で、ゴム相の内部に捕捉され、そしてそれを通して均一に分配されていることが観察された。この半固体の材料は、ペースト状材料を固体のシリカ含有の連続したゴム相へと進展させるのに選択された1つもしくは2つ以上のその後の操作における更なる処理で、水を排出し、そして固形分を保持した。固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を形成するために、シリカは不安定化されていること（例えば、酸および/または塩での前処理によって）が必要であったばかりでなく、不安定化されたシリカスラリーのラテックスに対する体積流量が、エラストマー複合材中のシリカのゴムに対する所望の比率（phr）を達成するためだけでなく、スラリーの不安定化の度合いと、スラリーおよびラテックスの混合の割合およびラテックスゴム粒子の凝固の割合とを釣り合わせるために、調製されなければならなかった。そのような調整によって、シリカスラリーがラテックスを同伴し、シリカ粒子をゴム中に緊密に分配するので、ラテックス中のゴムは、それらの流体を反応区画の密閉された体積中で混合した後に、全てが数分の1秒間の内に、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続した相になった。従って、ラテックスの内部に均一および緊密に微細な粒子状シリカを分配するように、同時に、そのような分配が起こっているときに、液体から固体へのゴムの相転換が起こるように、十分な速度、選択された流体固形

分濃度および体積、ならびに調製された流体の流量で行われた、連続的な流体の衝突工程によって、このプロセスで、特有のシリカエラストマー複合材が形成された。

【 0 1 5 7 】

比較例 5

【 0 1 5 8 】

これらの比較例では、例 4 について記載された同じ基本的な工程および装置が用いられたが、しかしながら、テーブル 5 の比較例のそれぞれについて選択されたプロセス条件の組み合わせでは、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相のを生成することができず、そしてシリカエラストマー複合材は生成できなかった。下記のテーブル 5 に、スラリー中のシリカの濃度および、もしあれば、酢酸もしくは硝酸カルシウムの濃度および、これらの例の他の詳細が記載されている。

【表 1 2】

テーブル 5

比較例	プロセス A/B	スラリー中の シリカ濃度 (質量%)	ラテックス の種類	ラテックス のゴム含有量 (DRC) (質量%)	ラテックス 質量% NH <sub>3</sub> (質量%)	塩の 種類	スラリー中 の塩濃度 (質量%)	スラリー中 の酢酸濃度 (質量%)	酸/NH <sub>3</sub> モル比
5-1	A	18.5	濃縮物	30.6	0.70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.22	N/A	0
5-2	A	18.5	濃縮物	30.6	0.70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.48	N/A	0
5-3	A	20.0	フィード*	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	N/A	0
5-4	A	20.0	フィード*	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.3	N/A	0
5-5	A	10.0	フィード*	32.7	0.35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.65	N/A	0
5-6	A	20.0	濃縮物	31.9	0.53	N/A	0	4.70	0.66
5-7	A	20.0	フィード*	32.7	0.33	N/A	0	2.80	0.98
5-8	B	25	濃縮物	31	0.27	N/A	0	0	0.00
5-9	A	18.5	濃縮物	30.6	0.70	N/A	0	0	0.00
5-10	A	18.5	濃縮物	30.6	0.70	N/A	0	0	0.00
5-11	B	20	濃縮物	30.5	0.27	N/A	0	0	0.00
5-12	A	16.0	濃縮物	31.9	0.53	N/A	0	0	0.00

10

20

30

【表 13】

テーブル5 (続き)

比較例	ゼータ電位 (Est.) <sup>a</sup> (mV)	入口ノズル 速度 <sup>b</sup> (m/s)	シリカ/ゴム 比の設定 (phr)	スラリー 流量 <sup>c</sup> (L/hr)	ラテックス 流量 <sup>c</sup> (L/hr)	スラリーの ラテックス に対する 流量比 (v/v)
5-1	-22.0	65	50	818	1118	0.73
5-2	-17.0	50	30	792	1807	0.44
5-3	-12.2	76	40	738	1289	0.57
5-4	-10.6	76	40	738	1289	0.57
5-5	-15.4	78	60	950	524	1.81
5-6	-15.1	76	20	630	2255	0.28
5-7	-17.6	76	25	630	1761	0.36
5-8	-32.0	75	50	60	114	0.53
5-9	-37	82	30	792	1807	0.44
5-10	-37	85	50	818	1118	0.73
5-11	-4.8	76	70	60	64	0.94
5-12	-7.9	67	50	552	619	0.89

N/A=該当なし

a. ゼータ電位値は、同じ品種のシリカのスラリーの、塩もしくは酸の濃度に対するゼータ電位依存性の実験的な曲線からの内挿によって決定した。

b. 入口ノズル速度は、シリカスラリーが、ラテックスと接触する前に、反応区画へと、第1の入口(3)におけるノズル(3a)を通過するときの、シリカスラリーの速度である。

c. スラリーおよびラテックス流量は、シリカスラリーおよびラテックス流体の、それらが反応区画へと供給されるとき、それぞれのL/時での体積流量である。

d. 例5-11および5-12では、Agilon(商標)454シリカが使われた。

## 【0159】

比較例5-8、5-9および5-10では、スラリー中のシリカの事前の不安定化なしでは、本発明の態様による残りのプロセス工程を用いてさえも、シリカ含有の連続したゴム相は生成されなかったことが示されている。比較例5-1、5-2、5-3、5-4、5-5、5-6および5-7では、スラリー中のシリカの事前の不安定化を行ってさえも(25 mV未満のシリカのゼータ電位)、流体が混合される場合の、反応区画内での、相対的な体積流量と不安定化剤(例えば、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  または酢酸)の希釈の度合いとの組み合わせでは、シリカ含有の連続したゴム相は、作られなかったことが示されている。いずれかの理論によって拘束されないが、反応区画内のスラリーとラテックスの混合物中の不安定化剤のそのような低い濃度では、ラテックスのゴム粒子の凝固速度がおそらく低下され、それによって、反応区画内の短い滞留時間内では、連続的なゴム相は形成することができなかったことが理論付けられる。比較例5-1では、18.5質量%の不安定化されたシリカスラリーおよび30.6質量%のDRCラテックス濃縮物で、不安定化されたスラリーのラテックスに対する相対的な流量比が0.73(V/V)に設定されて、ゴムに対する比率が50 phrのシリカを反応区画へと供給された。ラテックスのゴム粒子は、不安定化されたスラリーのラテックスに対するそのような比較的に低い体積流量比では、反応区画中の混合物の0.48秒間の滞留時間内では凝固しなかったことが理論付けられるが、この場合、不安定化されたシリカスラリー中の14.8 mMの $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の初期の濃度は、反応区画内で、6.2 mMへと58%だけ希釈された。従って、このような条件下では、50 phrのシリカを含む固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を生成するのは不可能であった。しかしながら、より高い塩濃度(例えば、比

較例 5 - 1 の 0 . 2 2 質量 % に対して本発明の例 4 - 8 の 0 . 5 質量 %) が用いられ、そして 5 0 p h r のシリカ含有ゴムを生成するためにスラリーのラテックスに対する体積流量比が 0 . 7 3 に設定された ( - 2 2 m V に対して - 1 7 . 1 m V のゼータ電位 ) 場合には、好適な製品が作られた。比較例 5 - 3 では、4 0 p h r のシリカおよび 0 . 5 7 ( V / V ) の不安定化されたスラリーのフィールドラテックスに対する体積流量比の設定では、固体のシリカ含有の連続したゴム相を作ることができなかったが、しかしながら、流量比が 0 . 9 3 および 1 . 5 0 である場合には、そのような製品が作られ、それによってそれぞれ 4 5 . 4 p h r および 7 6 . 9 p h r のシリカを有するエラストマー複合材を形成することを示している ( 本発明の例 4 - 1 0 および 4 - 1 1 ) 。本発明の例 4 - 1 0 および 4 - 1 1 中でスラリーのラテックスに対する体積流量比が高ければ高いほど、比較例 5 - 3 におけるよりも、反応区画内での塩のより少ない希釈がもたらされ、従って固体のシリカ含有の連続したゴム相が生成される。

比較例 5 - 2 の 1 8 . 5 % の不安定化されたシリカスラリー中の塩濃度は、0 . 4 8 % であり、ゼータ電位は - 1 7 m V であり、本発明の例 4 - 4 ( - 1 4 . 1 m V ) および 4 - 5 ( - 1 8 . 4 m V ) の不安定化度と同等の不安定化度を示したが、しかしながら、比較例 5 - 2 で選択された比較的低い流量比で、ラテックス濃縮物を用いて 3 0 p h r のシリカ含有量の生成条件では、固体のシリカ含有の連続したゴム相は形成されなかった。いずれかの理論によって拘束されることは望まないが、比較例 5 - 2 における反応区画中のラテックス濃縮物による塩および / または不安定化されたシリカスラリーの過度の希釈は、反応区画内でのゴムラテックス粒子の凝固速度を非常に低下させ、それによって反応区画内の 0 . 3 6 秒間の滞留時間内では、まとまった連続的なゴム相は形成されなかったことが信じられる。

#### 【 0 1 6 0 】

フィールドラテックスを、0 . 6 5 % の  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( - 1 5 . 4 m V のゼータ電位 ) で不安定化された 1 0 質量 % のシリカスラリーと混合した場合には、比較例 5 - 5 では、6 0 p h r のシリカのゴムに対する比率および 0 . 5 7 のスラリーのラテックスに対する体積流量比では、固体のシリカ含有の連続したゴム相を生成しなかった。それらの条件では、反応区画内でのゴムラテックス粒子の迅速な凝固のために、十分な塩および / または不安定化されたスラリーが反応区画へと供給されなかった。一般に、ラテックス濃縮物を凝固させるのに適切な、シリカスラリーの不安定化の程度および / またはスラリーのラテックスに対する流量比のいずれかは、フィールドラテックスを凝固させるのには十分ではなかった。

#### 【 0 1 6 1 】

同様の結果が、酸が、比較例 5 - 6 および 5 - 7 ならびに本発明の例 4 - 1 7 のシリカスラリーを不安定化するために、それぞれ使用された場合にも得られた。酸が、シリカスラリーを不安定化するための唯一の薬剤として使用された場合には、反応区画中のスラリーとラテックスとの混合物中の好ましい閾値の酸のアンモニアに対するモル比があり、その値未満では、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相は、反応区画内で形成されない。これらの実験では、望ましい閾値の酸のアンモニアに対するモル比は、1 . 0 より常に高く、その結果、反応区画を出る製品の pH は、酸性であった。比較例 5 - 6 および 5 - 7 の場合には、2 0 p h r と 2 5 p h r のシリカのゴムに対する比率の生産条件では、それぞれに 0 . 2 8 および 0 . 3 8 の比較的低い、スラリーのラテックスに対する体積流量比が用いられた。そのような低い流量比では、酸性のスラリーは、ラテックス中のアンモニアを中和するのに十分に酸性ではなかった。比較例 5 - 6 および 5 - 7 の酸のアンモニアに対する比率は、それぞれ 0 . 6 6 および 0 . 9 8 であった。両方の場合において、反応区画から、濁った液体だけが噴出された。対照的に、本発明の例 4 - 1 7 では、ラテックスからのアンモニアを中和するために、スラリーから十分な酸を反応区画中に供給することによって、5 4 . 8 p h r のシリカ充填量を達成するために、1 . 1 4 のより高いスラリーのラテックスに対する体積流量比が用いられた。本発明の例 4 - 1 7 での反応区画内の酸のアンモニアに対するモル比は、3 . 1 4 であり、そして固体のシリ

カ含有の連続したゴム相が、反応区画から出る、弾性のウォーム状の材料として生成された。この材料は、破断することなく、その初期の長さから 130 ~ 150 % に伸ばすことができた。

【0162】

例 6

【0163】

固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成を可能にするプロセス変数を調べるために、一連の実験を、不安定化されたスラリー中のシリカの濃度、不安定化されたスラリー中の酸もしくは塩の濃度、ラテックスの種類（例えば、フィールドラテックス、およびラテックス濃縮物）、ラテックス中のアンモニアの濃度、ラテックスのロット、不安定化されたスラリーとラテックスの流量、反応区画における不安定化されたスラリーとラテックスの速度、ならびに反応区画内の酸もしくは塩の濃度が挙げられるが、それらには限定されないプロセス変数の、種々の組み合わせの下で行った。この一連の実験は、プロセス A に従って行い、そして塩として、硝酸カルシウムを用いた。これらの実験では、流体の固形分および入口ノズル速度が、ラテックス濃縮物とフィールドラテックスのそれぞれについて、テーブル 6 および 7 に列挙されている。スラリーのラテックスに対する低い体積流量比（すなわち、反応区画内のシリカのゴムに対する低い比率）では、不安定化されたスラリーおよび塩は、ラテックスによって希釈され、そして固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相は形成されなかった。次いで、シリカのゴムに対する比率の設定を、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相が反応区画から出てくることが観察されるまで、スラリーのラテックスに対する体積流量比を上げることによって、徐々に増加させた。テーブル 6 および 7 で、「反応区画に供給されるシリカの充填量」は、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相が生成された、最も低い、シリカのゴムに対する比率を示している。固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成のための、反応区画（不安定化されたスラリーとラテックスの両方を含んでいる）内の最小の塩濃度が、それぞれの設定の実験条件に付いて計算された（例えば、スラリー中のシリカ濃度、スラリー中の塩濃度、スラリー速度）。テーブル 6 に列挙された最初の 6 つの例では、不安定化されたスラリー中のシリカ濃度は、同じ、すなわち 18.5 質量%であったが、しかしながら、不安定化されたスラリー中の塩濃度は変化させ、そして、凝固が形成されるまでラテックスの体積流量を増加させることによって、それぞれの例における、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成のためのシリカ充填量の低い方の閾値が決定された。テーブル 6 の結果は、不安定化されたスラリー中の塩濃度が 0.22 質量%から 0.75 質量%へと増加された場合には、より低いシリカのゴムに対する比率を有する固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を得るために、スラリーのラテックスに対する体積流量比を低下させることが可能であったことを示している。例えば、18.5 質量%のシリカスラリーの塩濃度を、0.22 質量%から 0.65 質量%に増加することによって、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を生成するための最小のシリカ p h r の設定は、ラテックスの相対的な体積流量が増加され、そしてスラリーのラテックスに対する体積流量比が 1.17 から 0.51 に低下されるにつれて、80 p h r のシリカから 35 p h r のシリカへと低下した。同様の結果が、他のシリカスラリー濃度についても、そして酸がシリカスラリーを不安定化するのに用いられた場合にも、観察された。

【0164】

テーブル 6：固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成の閾値：不安定化されたシリカスラリーが、プロセス A を用いて、50%希釈されたラテックス濃縮物（31 質量%の乾燥ゴム含有量、最後の試料以外は 0.70 質量%のアンモニア含有量、最後の試料は 0.53 質量%のアンモニア含有量）と混合された場合の、種々の条件下での p h r シリカ充填量および硝酸カルシウム濃度。

【表 1 4】

テーブル6

スラリー中の シリカ濃度 (質量%)	スラリー 中の Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (質量%)	スラリー 中の [Ca <sup>2+</sup> ] (mM)	ゼータ 電位 (Est.) (mV)	入口 ノズル 速度 (m/s) <sup>a</sup>	反応区画に 供給される シリカ充填量 (phr)	スラリーの ラテックスに 対する流量比 (v/v)	反応区画中の [Ca <sup>2+</sup> ] 濃度 (mM)
18.5	0.22	14.8	-22.0	87	80	1.17	7.9
18.5	0.39	26.2	-18.4	46	46.3	0.68	10.5
18.5	0.48	32.3	-17.0	67	40	0.59	11.9
18.5	0.52	34.9	-16.5	58	45	0.66	13.8
18.5	0.65	43.6	-15.1	58	35	0.51	14.7
18.5	0.75	50.4	-14.1	59	35	0.51	17.0
26	0.68	47.6	-14.5	54	55	0.55	16.8
26	0.99	69.3	-12.1	77	50	0.50	23.0
11	0.36	23.2	-19.1	80	35	0.90	10.9
20	1.00	67.8	-12.2	49	35	0.49	22.2

a. 入口ノズル速度は、シリカスラリーが、ラテックスと接触する前に、反応区画へと、第1の入口（3）におけるノズル（3a）を通過するときの、シリカスラリーの速度である。

【0165】

テーブル7：固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成の閾値：シリカスラリーがプロセスAを用いてフィールドラテックスと混合される場合の、種々の条件下でのphrシリカ充填量および硝酸カルシウム濃度。

【表 1 5】

テーブル7

スラリー中の シリカ濃度 (質量%)	スラリー 中の Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (質量%)	スラリー 中の [Ca <sup>2+</sup> ] (mM)	ゼータ 電位 スラリー (mV)	入口 ノズル 速度 (m/s) <sup>a</sup>	シリカ充填量の 低い方の閾値 (phr)	スラリーの ラテックスに 対する比率 (v/v)	反応区画中の [Ca <sup>2+</sup> ] 濃度 (mM)
10	0.65	41.7	-15.4	78	65	1.96	27.6
19.6	0.90	60.8	-12.9	71	65	0.95	29.6
20	1.0	67.7	-12.2	76	65	0.93	32.6
20	1.3	88.0	-10.6	76	50	0.72	36.7

a. 入口ノズル速度は、シリカスラリーが、ラテックスと接触する前に、反応区画へと、第1の入口（3）におけるノズル（3a）を通過するときの、シリカスラリーの速度である。

【0166】

比較的に低剪断の混合の下で、バケツ中で、シリカスラリーをラテックスと混合することによって行われるパッチ式の凝固実験では、混合する前のシリカスラリー中の塩または

酸の当初の濃度とは無関係に、混合物中のラテックスを凝固させる塩または酸の最小量は一定である。しかしながら、本発明の種々の態様によるプロセスでは、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成のための反応区画中の塩の閾値濃度は、混合する前の不安定化されたシリカスラリー中の塩濃度（すなわちシリカスラリーの不安定化の程度）の増加に伴って、増加する。例えば、テーブル6では、ラテックス濃縮物を凝固させるための $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の閾値濃度は、不安定化されたスラリー中のシリカ濃度には関係せず、しかしながら、不安定化されたシリカスラリー中の当初の塩濃度に強く依存することを理解することができる。塩濃度が、14.8 mMから69.3 mMに増加する場合には、閾値の塩濃度は、7.9 mMから23.0 mMに増加した。比較のために、一連のバッチ式の凝固実験が、低せん断の攪拌を用いてバケツ中で行われ、そして同じラテックス濃縮物を凝固するための $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の閾値濃度は、不安定化されたシリカスラリー中の当初の塩濃度ならびに不安定化されたスラリー中のシリカ濃度の両方には関係なく、10.7 mMで一定であったことが測定された。それらの結果は、固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を効率的に生成させるためには、シリカスラリーの不安定化の程度、混合速度、シリカ粒子の凝集速度および高せん断下でのラテックス凝固速度を釣り合わせることの重要性を際立たせる。

#### 【0167】

同様に、本発明の態様による固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成のための、閾値の酸のアンモニアに対する比率は、一定ではなく、シリカスラリーの酸不安定化の程度にともなって増加する。

#### 【0168】

ここに記載された生成変数、例えば、不安定化されたシリカスラリーの速度、ラテックスの速度、不安定化されたシリカスラリーおよびラテックス流体の相対的な流量、シリカスラリーの不安定化の程度、不安定化されたスラリー中のシリカ濃度、ラテックスの乾燥ゴム含有量、およびラテックスのアンモニア濃度（例えば、ラテックスを通して、または液体表面の上に窒素をバブリングすることによってアンモニア濃度を低下させることができる）を基にして、所望のシリカ充填量の範囲に亘って固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相の形成を得るおよび/または予測することが可能であった。従って、本発明のプロセスは、変数の最適化された範囲に亘って実施することができる。

#### 【0169】

比較例7

#### 【0170】

多段階のバッチプロセスを用いた以下の比較実験を、本発明の態様による連続プロセスとの比較として行った。

#### 【0171】

これらの比較例では、粉碎されたシリカスラリー（上記のプロセスBのプロセスのように）または粉碎せずに調製されたシリカスラリーのいずれか（それぞれは、それぞれ2つのスラリー濃度：25質量%および6質量%（スラリーの全質量を基準として））を用いて、シリカのスラリーをエラストマーラテックスとバッチ混合条件下で混合した。これらの例で用いられたシリカは、ZEOSIL（商標）1165 MPであった。全ての実験において用いられたエラストラテックスは、高アンモニアのラテックス濃縮物（Chemionics Corporation（Tallmadge、オハイオ州）の60CX12021）であり、脱イオン水で50%まで（質量基準）希釈された。

#### 【0172】

実験7-A：粉碎されたシリカスラリーとのバッチ式混合

#### 【0173】

上記で調製されたシリカスラリーは、所望の量の脱イオン水と、5ガロンのバケツの中で、目的のシリカ濃度のスラリーを得るために、混合された。

#### 【0174】

下記のそれぞれの試験では、シリカスラリーの表示された量が、スラリー作業タンクか

ら採られ、そして15分間に亘って表示された量のエラストマーラテックスと、5ガロンのバケツの中で、オーバーヘッドの低せん断攪拌機 (Model #1750、Arrow Engineering Co, Inc. (Hillside、ニュージャージー州)) を用いて、混合された。試験5以外では、次いで、塩化カルシウム塩が混合物に加えられ、そして凝固が完全であると見えるまで、混合が継続された。特に断りのない限り、この塩は、脱イオン水中の20質量%塩溶液として加えられた。用いられた塩の量 (乾燥量) は、以下に示されている。「目的のp h r シリカ」は、全てのシリカが全てのゴム中に組み込まれると仮定して、開始時に用いられたシリカの量を基準として、ゴム複合材中に存在すると予測される、p h rでのシリカの量を反映している。試験1~4は、上記のプロセスB法に従って、脱水および乾燥された。

10

**【0175】**

試験1: 25質量%のシリカスラリーを用いた、目標55 p h rシリカのゴム複合材

条件 (約1.9 k gの乾燥された材料用)

2.7 k gの25質量%シリカスラリー、粉碎されている

4.0 k gのラテックス濃縮物

0.060 k g (同等の乾燥量) の塩、溶液で

**【0176】**

観察結果: ゴム複合材の大きな断片が、凝固が完結した後に、混合翼の周りに形成された。しかしながら、凝固は、全てのゴムとシリカが凝固物中に組み込まれたわけではなかった、何故ならば、乳白色の液体が混合バケツの中に残っており、そして湿ったシリカの層が、バケツの底に堆積していたからである。乾燥された凝固物は約0.5 k gと秤量され、これは1.9 k gの目標収量よりも遥かに少なかった。有意な量のシリカがゴム製品の表面上に現れており、ゴム複合材内部へのシリカの不十分な分配を示していた。シリカは、凝固物中でゴムと非常に不十分に混合されているように見え、そしてシリカの分散されていない粒が凝固物全体に感じられ、そして認められた。シリカ粒子は、乾燥された凝固物から落ちるのが観察された。乾燥ゴム製品が、挟みを用いて切断されるときに、シリカ粒子が切断表面から落下した。乾燥に続いて、ゴム製品のTGA分析で、シリカの充填量は、平均で約44 p h rであることが示された。

20

**【0177】**

試験2: 25質量%シリカスラリーを用いた、目標70 p h rシリカのゴム複合材

条件 (約1.9 k gの乾燥された材料用)

3.1 k gの25質量%シリカスラリー、粉碎されている

3.6 k gのラテックス濃縮物

0.060 k gの塩、乾燥状態で添加

**【0178】**

観察結果: 湿ったゴムの大きな断片が、混合翼の周りに形成され、そして凝固後の液体は濁った、もしくは乳白色であった。シリカの層が、バケツの底に残った。約1 k gの乾燥された凝固物が生成された。試験1と同様に、シリカ粒子の、ゴム凝固物内の非常に不十分な分配が観察された。乾燥に続いて、ゴム製品のTGA分析で、シリカ充填量が、平均で約53 p h rであることが明らかとなった。

40

**【0179】**

試験3: 6質量%のシリカスラリーを用いた、目標55 p h rシリカのゴム複合材

条件 (約2 k gの乾燥された材料用)

2.6 k gの25質量%シリカスラリー、粉碎されている

8.4 k gの脱イオン水

4.0 k gのラテックス濃縮物

0.090 k gの塩、溶液で

**【0180】**

観察結果: 塩を加えた後で、ラテックスとスラリーとの全体の混合物が、柔軟なゲルとなった。約0.9 k gの乾燥複合材が作られた。試験1と同様に、シリカ粒子の、ゴム凝固

50



物内の、非常に不十分な分配が観察された。乾燥に続いて、TGAによって、この凝固物中のシリカ充填量が約45 phrであることが測定された。

【0181】

試験4：6質量%シリカスラリーを用いた、目標70 phrシリカのゴム複合材

条件（約2 kgの乾燥された材料用）

3.1 kgの25質量%シリカスラリー、粉碎されている

9.9 kgの水

3.7 kgのラテックス濃縮物

0.10 kgの塩、溶液で

【0182】

観察結果：塩を加えた後に、乳白色の液体中に小さなクラムが形成された。この小さなクラムを収集し、そして固めるためにふるいが用いられた。試験1と同様に、シリカ粒子のゴム凝固物内の、非常に不十分な分配が観察された。約0.7 kgの乾燥複合材が収集され、TGAによって測定されたクラム中のシリカ充填量は、約50 phrであった。

【0183】

試験5：1%のCaCl<sub>2</sub>で不安定化された25質量%シリカスラリーを用いた、目標55 phrシリカのゴム複合材

条件（約1.9 kgの乾燥された材料用）

1%のCaCl<sub>2</sub>を含む、4.0 kgの25質量%スラリー、粉碎されている

2.7 kgのラテックス濃縮物

【0184】

観察結果：ラテックスが、オーバーヘッドの低せん断攪拌機を備えた5ガロンのバケツ中に容れられた。1%のCaCl<sub>2</sub>を含む、粉碎された25%の不安定化されたシリカスラリーが、攪拌されているバケツ中に注がれ、そして凝固が完結するまで攪拌が継続された。ゴムの断片の目視および触覚での観察で、ゴム断片内に、シリカスラリーの多くの大きな集合体（mmからcmの大きさ）が明らかとなり、そして大量のシリカ粒子が捕捉されているが、しかしながら固体のゴム相内に分配はされていなかった。乾燥された凝固物中の平均のシリカ充填量が、TGAで測定され、約58 phrであった。試料と試料の間のシリカ充填量の変動は10 phr超であった。

【0185】

実験7-B：粉碎なしのシリカスラリーを用いたバッチ式混合

【0186】

粉碎なしでのシリカスラリーの調製では、シリカは、オーバーヘッドの攪拌機（Model #1750、Arrow Engineering Co, Inc.（Hillside、ニュージャージー州））だけを用いて水にゆっくりと加えられた。シリカが完全に分散されたと見えたら、ラテックスを加え、そしてこの液体混合物を20分間に亘って攪拌した。次いで、CaCl<sub>2</sub>塩溶液をこの混合物に加え、そして凝固が完結したと見えるまで、混合させた。試料は、TGA分析の前にオープン中で乾燥させた。

【0187】

試験5B：25質量%シリカスラリーを用いた、目標65 phrシリカのゴム複合材

条件（約1.9 kgの乾燥された材料用）

3.0 kgの25質量%シリカスラリー

3.8 kgのラテックス濃縮物

0.06 kgの塩、溶液で

【0188】

観察結果：塩を加えた後に、ゴム凝固物の非常に大きな断片が、攪拌機の翼の周りに形成された。凝固の後に、シリカの厚い層が、バケツの底に沈殿した。ゴムの断片は、砂のような、そして泥のような感触がした。ゴム凝固物の表面上にシリカの粒が感じられ、そして認められ、そして目視の観察から、ゴム凝固物中の、シリカの非常に不十分な分配が明らかとなった。TGAを用いて、この凝固物中のシリカの充填量は、25 phrと測定さ

10

20

30

40

50

れた。

【 0 1 8 9 】

試験 6 : 2 5 質量 % シリカスラリーを用いた、目標 8 0 p h r シリカのゴム複合材

条件 ( 約 1 . 9 k g の乾燥された材料用 )

3 . 3 k g の 2 5 質量 % シリカスラリー

3 . 4 k g のラテックス濃縮物

0 . 0 6 k g の塩、溶液で

【 0 1 9 0 】

観察結果 : ゴム中のシリカの充填量は、3 5 p h r と測定され、そして目視の観察から、  
ゴム凝固物中のシリカの非常に不十分な分配が明らかとなった。

10

【 0 1 9 1 】

試験 7 : 6 質量 % シリカスラリーを用いた、目標 1 1 0 p h r シリカのゴム複合材

条件 ( 約 1 . 9 k g の乾燥された材料用、2 バッチで実施された )

1 . 0 k g の 2 5 質量 % シリカスラリー

1 5 . 6 k g の水

3 . 0 k g のラテックス濃縮物

0 . 1 2 0 k g の塩、溶液で

【 0 1 9 2 】

観察結果 : 小さなゴムのクラムがバケツの中に形成され、そして凝固の後に残った液体は  
、ほとんど透明であり、バケツの底にシリカの層があった。T G A で測定された、ゴム製  
品中のシリカ充填量は、平均で約 3 0 p h r であった。凝固物は弾性であり、表面上にシ  
リカの粒があった。凝固物が乾燥されると、シリカは、表面から容易に払い落とすことが  
でき、そして目視の観察から、ゴム凝固物中のシリカの非常に不十分な分配が明らかとな  
った。

20

【 0 1 9 3 】

試験 8 : 6 質量 % シリカスラリーを用いた、目標 1 4 0 p h r シリカのゴム複合材

条件 ( 約 1 . 9 k g の乾燥された材料用、2 バッチで実施された )

1 . 0 k g の 2 5 質量 % シリカスラリー

1 5 . 7 k g の水

2 . 4 k g のラテックス濃縮物

0 . 1 1 0 k g の塩、溶液で

30

【 0 1 9 4 】

観察結果 : 小さなゴムのクラムが、バケツ中に形成され、そして凝固の後に残った液体は  
、ほとんど透明であり、バケツの底にシリカの層があった。T G A で測定されたゴム製品  
中のシリカ充填量は、平均で約 3 5 p h r であった。シリカの粒子は、ゴム製品の表面上  
に沈着しており、それが乾燥すると容易に払い落とすことができ、そして目視の観察から  
、ゴム凝固物内のシリカの非常に不十分な分配が明らかとなった。

【 0 1 9 5 】

観察結果のまとめ : 例えば例 4 および 6 のような、エラストマー複合材製造の連続式プロ  
セスに比較して、例 7 のバッチ式のラテックス混合プロセスは、所望の品質もしくは量の  
ゴム中のシリカ分散物を達成することができなかった。粉碎されたシリカスラリー用いて  
、バッチ式混合で生成されたゴム製品中の実際のシリカ充填量は、5 5 p h r 未満であると  
観察された。凝固の後に、有意な量のシリカが、混合用バスケットの底に沈殿し、そし  
てゴム製品の表面上に現れており、ゴム凝固物内への、シリカ粒子の不十分な捕捉を示し  
ていた。粉碎されていないシリカスラリーを用いた、バッチ式混合で生成されたゴム中の  
実際のシリカ充填量は、3 0 p h r ~ 5 0 p h r に限定された。凝固の後に、シリカの厚  
い層が、混合用バケツの底に沈殿しており、シリカは、凝固物中で、ゴムと非常に不十分  
に混合されているように見え、そして分散されていないシリカの粒が、凝固物の全体に感  
じられ、そして認められた。本発明の態様によるプロセスと比較して、バッチ式混合プロ  
セスは、凝固物のゴムマトリックス内の、シリカ粒子の不十分な混合および分配を生じた

40

50

。それらのバッチ式混合試験のそれぞれの製品では、シリカ粒子は、乾燥された凝固物から落下することが観察された。乾燥ゴム複合材が、挟みで切断されるときに、シリカ粒子が、切断表面から落ちた。シリカ粒子のそのような損失は、本発明の態様によるプロセスによって生成された固体もしくは半固体のシリカ含有の連続したゴム相を試験する中では観察されなかった。

【 0 1 9 6 】

本発明は、いずれかの順序および／またはいずれかの組み合わせで、以下の態様／実施態様／特徴を含んでいる。

以下の工程を含むシリカエラストマー複合材の製造方法。

( a ) 粒子状シリカの不安定化された分散液を含む少なくとも第 1 の流体の圧力下での連続した流れおよびエラストマーラテックスを含む少なくとも第 2 の流体の連続した流れを提供する工程；

( b ) 約 1 5 p h r ~ 約 1 8 0 p h r のシリカ含有量を有するエラストマー複合材を生じるように第 2 の流体の体積流量に対して相対的な第 1 の流体の体積流量を提供する工程；

( c ) 第 1 の流体の流れおよび第 2 の流体の流れを、十分なエネルギーの衝撃で混合して、粒子状シリカをエラストマーラテックス中に分配して、分散されたシリカ粒子を含むゴムの連続相を含む固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材の流れを得る工程。

前述の、または以下の実施態様／特徴／態様のいずれかの方法であって、

- 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材の前記流れが、前記第 1 の流れおよび第 2 の流れが混合された後に 2 秒間以下で形成される、または

- 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材の前記流れが、前記第 1 の流れおよび第 2 の流れが混合された後に約 5 0 ミリ秒間 ~ 約 1 5 0 0 ミリ秒間で形成される、または、

- 工程 ( a ) 中の前記第 1 の流体が、少なくとも 1 種の塩を更に含む、または、

- 工程 ( a ) 中の前記第 1 の流体が、少なくとも 1 種の酸を更に含む、または、

- 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材が、約 4 0 質量 % ~ 約 9 5 質量 % の水もしくは水性流体の不連続相を含む、または、

- 前記混合が、約 1 0 c c ~ 約 5 0 0 c c の体積を有する反応区画中で起こる、または、

- 前記相対的な体積流量が、0 . 4 : 1 ~ 3 . 2 : 1 の第 1 の流体の第 2 の流体に対する体積流量比である、または

- 前記相対的な体積流量が、0 . 2 : 1 ~ 2 . 8 : 1 の第 1 の流体の第 2 の流体に対する体積流量比である、または

- 前記相対的な体積流量が、0 . 4 : 1 ~ 3 . 2 : 1 の第 1 の流体の第 2 の流体に対する体積流量比であり、かつ前記粒子状シリカの不安定化された分散液が、少なくとも 1 種の塩を含む、または、

- 前記相対的な体積流量が、0 . 2 : 1 ~ 2 . 8 : 1 の第 1 の流体の第 2 の流体に対する体積流量比であり、かつ前記粒子状シリカの不安定化された分散液が、少なくとも 1 種の酸を含む、または、

- 前記エラストマーラテックスが、塩基を含み、前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも 1 種の酸を含み、そして前記第 1 の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第 2 の流体中の前記塩基に対するモル比が、少なくとも 1 . 0 である、または、

- 前記エラストマーラテックスが、塩基を含み、前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも 1 種の酸を含み、そして前記第 1 の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第 2 の流体中の前記塩基に対するモル比が、少なくとも 1 . 1 である、または、

- 前記エラストマーラテックスが、塩基を含み、前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも 1 種の酸を含み、そして前記第 1 の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第 2 の流体中の前記塩基に対するモル比が、少なくとも 1 . 2 である、または、

- 前記エラストマーラテックスが、塩基を含み、前記粒子状シリカの不安定化された

10

20

30

40

50

分散液が少なくとも１種の酸を含み、そして前記第１の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第２の流体中の前記塩基に対するモル比が、１～４．５である、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも１種の酸を含み、そして前記第２の流体中に存在する前記エラストマーラテックスが、そのエラストマーラテックスの質量を基準として約０．３質量％～約０．７質量％のアンモニア濃度を有しており、そして前記第１の流体中の前記酸中の水素イオンの、前記第２の流体中のアンモニアに対するモル比が、少なくとも１．０ないし１．０である、または、

- 前記エラストマー複合材の前記シリカ含有量が、約２５ｐｈｒ～約８０ｐｈｒである、または、

- 前記エラストマー複合材の前記シリカ含有量が、約４０ｐｈｒ～約１１５ｐｈｒである、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が、約６質量％～約３５質量％のシリカを含む、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が、約１０質量％～約２８質量％のシリカを含む、または、

- 周囲圧力で、前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材を回収する工程を更に含む、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液を含む前記第１の流体が、３０ｍＶ未満のゼータ電位の大きさを有する、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液を含む前記第１の流体が、２８ｍＶ以下のゼータ電位の大きさを有する、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液を含む前記第１の流体が、約２９ｍＶ～約５ｍＶのゼータ電位の大きさを有する、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液を含む前記第１の流体が、約２０ｍＶ～約１ｍＶのゼータ電位の大きさを有する、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が、少なくとも１種の塩を含み、前記不安定化された分散液中の塩イオン濃度が、約１０ｍＭ～約１６０ｍＭである、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも１種の塩を含み、前記塩が、前記不安定化された分散液の質量を基準として約０．２質量％～約２質量％の量で前記不安定化された分散液中に存在する、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも１種の酸を含み、前記酸が、前記不安定化された分散液の質量を基準として約０．８質量％～約７．５質量％の量で前記不安定化された分散液中に存在する、または、

- 前記粒子状シリカの不安定化された分散液が少なくとも１種の酸を含み、前記不安定化された分散液中の酸濃度が約２００ｍＭ～約１０００ｍＭである、または、

- 工程（ｃ）が、速度Ａの第１の流体の連続流および速度Ｂの第２の流体の連続流で行われ、そして速度Ａが速度Ｂよりも少なくとも２倍速い、または、

- 工程（ｃ）が、半密閉の反応区画中で行われ、そして前記第１の流体が、前記第２の流体と混合するに際して前記反応区画中でキャビテーションを誘発するのに十分な速度を有する、または、

- 前記第２の流体が、乱流を発生させるのに十分な速度を有する、または、

- 前記粒子状シリカの分散液が、疎水性表面部分（moieties）を有する表面改質粒子状シリカを含む、または

- 前記第１の流体が水性流体である、または、

- 前記第１の流体が、水性流体および約６質量％～約３５質量％の粒子状シリカを含む、または、

- 前記第１の流体が、水性流体であり、少なくとも１種の塩、および少なくとも１種の酸を更に含む、または、

- カーボンブラックが、前記シリカエラストマー複合材中に、前記シリカエラストマー複合材中に存在する全粒子を基準として約１０質量％～約０．１質量％の量で、存在す

10

20

30

40

50

る、または、

- カーボンブラックが、前記シリカエラストマー複合材中に、前記シリカエラストマー複合材中に存在する全粒子を基準として、10質量%以下の量で存在する、または、

- 前記方法が、粒子状シリカの分散液を、その粒子状シリカの分散液のpHを低下させることによって不安定化させて、工程(a)で提供される前記粒子状シリカの不安定化された分散液を形成する工程を更に含む、または、

- 前記方法が、前記粒子状シリカの分散液のpHを2~4のpHに低下させることによって粒子状シリカ分散液を不安定化させて、工程(a)で提供される前記粒子状シリカの不安定化された分散液を形成する工程を更に含む、または、

- 前記粒子状シリカが、親水性表面を有するか、または前記粒子状シリカが、高分散性シリカ(HDS)である、または

- 前記酸が、少なくとも1種の有機酸を含む、または、

- 前記酸が、酢酸、ギ酸、クエン酸、リン酸、または硫酸、またはそれらのいずれかの組み合わせを含む、または、

- 前記酸が、 $C_1 \sim C_4$ アルキル含有の酸を含む、または、

- 前記酸が、200未満の分子量または平均分子量を有する、または、

- 前記塩が、少なくとも1種のアルカリ金属塩を含む、または、

- 前記塩が、カルシウム塩、マグネシウム塩、またはアルミニウム塩、またはそれらの組み合わせを含む、または、

- 前記方法が、粒子状シリカを、低減された粒子サイズをもたらすために、機械的な処理に付す工程を更に含む、または、

- 前記機械的な処理が、粉碎(grinding)、ミル粉碎、粉碎(comminution)、パッシング、または高剪断流体処理、またはそれらのいずれかの組み合わせを含む、または、

- 前記粒子状シリカが、沈降シリカまたはヒュームドシリカまたはコロイド状シリカ、またはそれらのいずれかの組み合わせを含む、または、

- 前記粒子状シリカが、約 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET表面積を有するシリカである、または、

- 前記エラストマーラテックスが、天然ゴムラテックスである、または、

- 前記天然ゴムラテックスが、フィールドラテックス、ラテックス濃縮物、脱スラッジされたラテックス、化学的に改質されたラテックス、酵素学的に改質されたラテックス、それらのいずれかの組み合わせの形態である、または、

- 前記天然ゴムが、エポキシ化天然ゴムラテックスの形態である、または、

- 前記天然ゴムラテックスが、ラテックス濃縮物の形態である、または、

- 前記シリカエラストマー複合材を、更なるエラストマーと混合して、エラストマー複合材混合物を形成する工程を更に含む。

以下の工程を含むゴム配合物の製造方法。

(a) いずれかの前述のまたは以下の実施態様 / 特徴 / 態様の方法を行う工程、および、

(b) 前記シリカエラストマー複合材を、他の成分と混合して、ゴム配合物を形成する工程、前記他の成分は、少なくとも1種の酸化防止剤、硫黄、エラストマーラテックス以外のポリマー、触媒、エクステンダー油、樹脂、カップリング剤、1種もしくは2種以上の更なるエラストマー複合材、または補強用充填剤、またはそれらのいずれかの組み合わせを含む。

以下の工程を含む、タイヤ、成型物、マウント、ライナー、コンベヤ、シール、またはジャケットから選択されたゴム物品の製造方法。

(a) いずれかの前述のまたは以下の実施態様 / 特徴 / 態様の方法を行う工程、および、

(b) 前記シリカエラストマー複合材を、他の成分と配合して配合物を形成する工程、および、

(c) 前記配合物を加硫して、前記ゴム物品を形成する工程。

いずれかの前述のまたは以下の実施態様／特徴／態様の方法は、前記のシリカエラストマー複合材を回収した後で、１つもしくは２つ以上の後処理工程を行うことを更に含んでいる。

いずれかの前述のまたは以下の実施態様／特徴／態様の方法であって、前記後処理工程が以下の工程の少なくとも１つを含んでいる方法。

- a) 前記シリカエラストマー複合材を脱水して、脱水された混合物を得る工程、
- b) 前記脱水された混合物を混合または配合して、配合されたシリカエラストマー複合材を得る工程、
- c) 前記配合されたシリカエラストマー複合材をミル粉碎して、ミル粉碎されたシリカエラストマー複合材を得る工程、
- d) 前記ミル粉碎されたシリカエラストマー複合材を顆粒化または混合する工程、
- e) 前記シリカエラストマー複合材を、顆粒化または混合した後に、ベール化して、ベール化されたシリカエラストマー複合材を得る工程、
- f) 前記シリカエラストマー複合材を、押出加工する工程、
- g) 前記シリカエラストマー複合材を、カレンダー加工する工程、および／または、
- h) 随意選択的に、前記ベール化されたシリカエラストマー複合材を破断して、そして更なる成分と混合する工程。

いずれかの前述のまたは以下の実施態様／特徴／態様の方法であって、

- 前記後処理工程が、前記シリカエラストマー複合材の、少なくともロールミル処理を含む、または、

- 前記後処理工程が、前記不連続の水性流体相の約１質量％～約１５質量％を除去するように前記シリカエラストマー複合材を、圧縮する工程を含む、または、

- 前記エラストマーラテックスが、前記粒子状シリカの不安定化された分散液が前記エラストマーラテックスと混合されるときに、少なくとも１種の不安定化剤と接触させられる、または、

- 固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材の前記流れを、少なくとも１種の不安定化剤と接触せしめる工程を更に含む、または、

- 前記固体のシリカエラストマー複合材について、以下の１つもしくは２つ以上を行う工程を更に含む、

a) 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材を貯蔵タンクまたは容器に移送する工程、

b) 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材を加熱して、水含有量を低下させる工程、

c) 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材を、酸浴に暴露する工程、

d) 前記固体もしくは半固体のシリカエラストマー複合材を、機械的に処理して、水含有量を低減させる工程、または、

- 前記シリカエラストマー複合材は、半固体のシリカエラストマー複合材であり、そして前記方法が、前記半固体のシリカエラストマー複合材を、固体のシリカエラストマー複合材に変換する工程を更に含む、または、

- 前記半固体のシリカエラストマー複合材が、前記固体のシリカエラストマー複合材に、少なくとも１種の酸、または少なくとも１種の塩、または少なくとも１種の酸および少なくとも１種の塩の組み合わせを含む水性流体での処理によって、変換される、または、

- 前記第２の流体が、２種もしくは３種以上の異なるエラストマーラテックスの混合物を含む、または、

- 前記プロセスが、１種もしくは２種以上の更なる流体を提供すること、および前記１種もしくは２種以上の更なる流体を前記第１の流体の流れと第２の流体の流れと混合すること、を更に含み、前記１種もしくは２種以上の更なる流体は、１種もしくは２種以上のエラストマーラテックス流体を含み、そして前記更なる流体が、前記第２の流体の流れの中に存在する前記エラストマーラテックスと同じか、または異なっている。

10

20

30

40

50

## 【0197】

本発明は、本明細書中のいずれかの文および／またはパラグラフに記載された上記および／または以下のこれらの種々の特徴または形態のいずれかの組み合わせを含むことができる。本明細書に開示された特徴のいずれかの組み合わせは、本発明の一部であると考えられ、そして組み合わせの可能な特徴について、どのような限定も意図されていない。

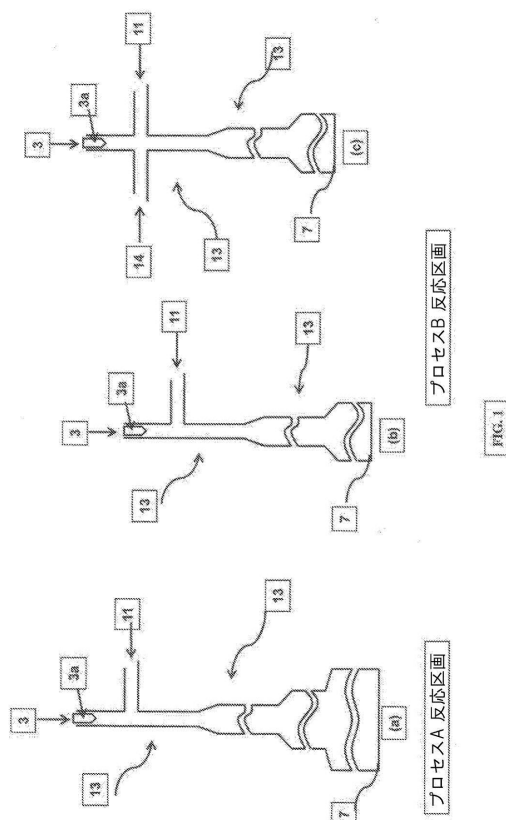
## 【0198】

本願出願人は、本開示の中で引用した全ての文献の全体の内容を参照することによって本明細書の内容とする。更に、量、濃度または他の値もしくはパラメータが、範囲、好ましい範囲、または好ましい上限値もしくは好ましい下限値のリストのいずれかとして与えられている場合には、範囲が別個に開示されているか否かにかかわらず、いずれかの上限値、または好ましい値、およびいずれかの下限値または好ましい値のいずれかの対から形成される全ての範囲を具体的に開示するものとして理解されなければならない。数値範囲の範囲が本明細書に記載されている場合には、特に断りのない限り、その範囲は、それらの端点、およびその範囲内の全ての整数および分数を含むことが意図されている。本発明の範囲は、範囲を規定する場合には、具体的に記載された値に限定されることを意図されていない。

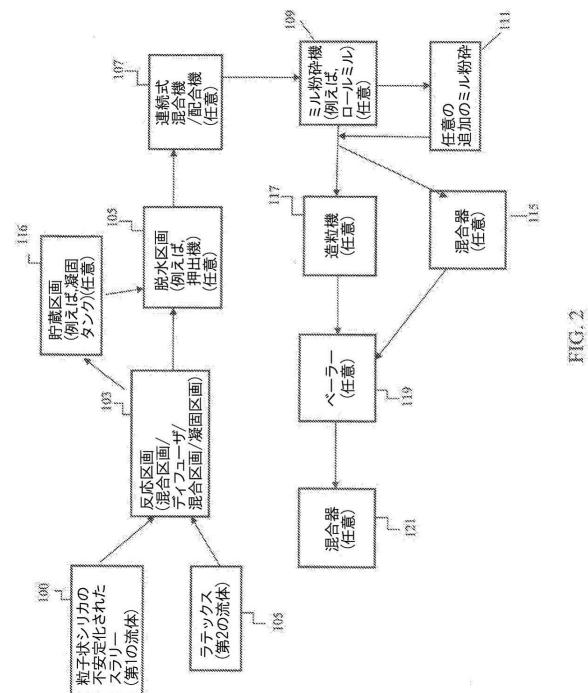
## 【0199】

本発明の他の態様は、本願明細書を考慮して、そして本明細書に開示された本発明の実施から、当業者には明らかであろう。本明細書および例は、例示のためだけであると考えられ、本発明の真の範囲および精神は、添付の特許請求の範囲およびその等価物によって示されることが意図されている。

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 チンチョン シオン  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, キャ  
ボット コーポレイション
- (72)発明者 マーティン シー・グリーン  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, キャ  
ボット コーポレイション
- (72)発明者 ウィリアム アール・ウィリアムズ  
アメリカ合衆国, ノース カロライナ 28270, シャーロット, プロビデンス スプリング  
レーン 2620
- (72)発明者 ドミトリー フォミチェフ  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, キャ  
ボット コーポレイション
- (72)発明者 ジェラルド ディー・アドラー  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, キャ  
ボット コーポレイション
- (72)発明者 デュアン ジー・マクドナルド  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02140, ケンブリッジ, ゴールド スター ロード 5  
0, アpartment 2
- (72)発明者 ロン グロッツ  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, キャ  
ボット コーポレイション

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特表2013-537257(JP, A)  
米国特許第03700620(US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J 3/215  
C08J 5/00