



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108026315 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201680053415.2 (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 邢岳

(22) 申请日 2016.07.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108026315 A

(43) 申请公布日 2018.05.11

(30) 优先权数据
62/192,891 2015.07.15 US
62/294,599 2016.02.12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/042102 2016.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/011561 EN 2017.01.19

(73) 专利权人 卡博特公司
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 J.熊 M.C.格林 W.R.威廉斯
D.福米切夫 G.D.阿德勒
D.G.麦克唐纳 R.格罗希
M.D.莫里斯

(51) Int.Cl.
C08K 3/04 (2006.01)
C08J 3/05 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01)
C08J 3/215 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
C08L 9/10 (2006.01)
C08L 21/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103874586 A, 2014.06.18
CN 103221463 A, 2013.07.24
US 3700620 A, 1972.10.24
CN 1231339 C, 2005.12.14
WO 2011034589 A2, 2011.03.24
审查员 黄军生

权利要求书5页 说明书51页 附图3页

(54) 发明名称

制造用硅石增强的弹性体复合物的方法以及包含其的制品

(57) 摘要

描述了使用从未经过干燥或如所生产的原状的沉淀硅石的去稳定化的分散体来制备硅石弹性体复合物的方法、以及由该方法制得的硅石弹性体复合物。进一步描述了采用该方法实现的优点。

1. 硅石弹性体复合物的生产方法,包括:

(a) 提供至少第一流体的在压力下的连续流,该第一流体包含粒子形式的硅石的去稳定化的分散体,并且基于该第一流体的重量,具有6wt%至35wt%的硅石wt%,其中所述硅石在未将所述硅石干燥至大于40wt%的固体物含量的情况下获得;和

(b) 提供包含弹性体胶乳的至少第二流体的连续流;

(c) 提供该第一流体相对于该第二流体的体积流量以在该硅石弹性体复合物中产生15phr~180phr的硅石含量;

(d) 使用足够的能量冲击,将第一流体流和第二流体流组合起来,从而,将该硅石分布在该弹性体胶乳内,以获得含硅石的固态连续橡胶相或含硅石的半固态连续橡胶相的流。

2. 权利要求1的方法,在步骤(a)之前进一步包括:

(a) 使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料;和

(b) 过滤所述沉淀硅石的水性浆料以获得滤饼形式的沉淀硅石,基于该滤饼的重量,该滤饼具有60wt%~90wt%的水含量。

3. 权利要求2的方法,进一步包括对所述滤饼进行机械处理,由此降低硅石颗粒的聚集、滤饼的粘度、或者其组合。

4. 权利要求2的方法,进一步包括调节该沉淀硅石的水性浆料的酸度。

5. 权利要求1的方法,在步骤(a)之前,进一步包括:

(a) 使硅酸盐溶液酸化以获得具有初始离子浓度的沉淀硅石的水性浆料;和

(b) 调节该沉淀硅石的水性浆料的初始离子浓度以获得具有10mM~160mM的离子浓度的沉淀硅石的去稳定化的分散体。

6. 权利要求1的方法,在步骤(a)之前进一步包括:

(a) 使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料;

(b) 在未对该沉淀硅石进行干燥的情况下,将该沉淀硅石的水性浆料调节至6wt%~35wt%的固体物含量,从而,获得沉淀硅石的去稳定化的分散体。

7. 权利要求1的方法,在步骤(a)之前进一步包括:

(a) 使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料;

(b) 在不形成滤饼的情况下,收取沉淀硅石。

8. 权利要求5的方法,其中,所述调节包括:过滤所述沉淀硅石的水性浆料以获得滤饼形式的沉淀硅石,使用水性介质洗涤该滤饼,并且,调节滤饼的固体物含量和离子浓度以产生该第一流体。

9. 权利要求8的方法,进一步包括对所述滤饼进行机械处理,由此降低硅石颗粒的聚集、滤饼的粘度、或者其组合。

10. 权利要求1的方法,在步骤(a)之前进一步包括:

(a) 向炭黑颗粒的水性浆料中加入水性硅酸盐溶液以形成反应混合物;

(b) 调节该反应混合物的pH,以使硅石沉淀在该炭黑颗粒上并产生具有初始离子浓度的包覆有硅石的炭黑颗粒的水性浆料;和

(c) 在未将该反应混合物干燥至大于40wt%的固体物含量的情况下,将该包覆有硅石的炭黑颗粒的水性浆料调节至6wt%~35wt%的固体物含量。

11. 权利要求1的方法,其中,所述硅石是包覆有硅石的炭黑。

12. 权利要求10的方法,进一步包括调节该沉淀硅石的水性浆料的初始离子浓度以产生具有10mM~160mM的离子浓度的包覆有硅石的炭黑颗粒的去稳定化的分散体。

13. 橡胶配混料的制造方法,包括:

(a) 进行权利要求1的方法,和

(b) 使该硅石弹性体复合物与其它组分共混以形成橡胶配混料,其中所述其它组分包含至少一种抗氧化剂。

14. 权利要求13的方法,其中,与6PPD抗氧化剂相比,至少一种抗氧化剂对硅石的亲合性较低。

15. 权利要求13的方法,其中,所述抗氧化剂包含经聚合的2,2,4-三甲基1-1,2-二氢喹啉或2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、6PPD抗氧化剂、或者其组合。

16. 权利要求1的方法,其中,所述硅石用至少一种硅烷进行化学处理。

17. 权利要求16的方法,其中,在实施步骤(a)之前,对所述硅石进行硅烷处理。

18. 权利要求1的方法,所述方法进一步包括使粒子硅石经历机械处理,由此,在实施步骤(a)之前,获得受控的硅石粒度分布。

19. 权利要求18的方法,其中,所述机械处理包括碾碎、研磨、粉碎、冲击、或高剪切流体加工、或者其任意组合。

20. 权利要求1的方法,其中,所述硅石是沉淀硅石。

21. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的BET表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}\sim 450\text{m}^2/\text{g}$ 。

22. 权利要求1的方法,其中,在组合所述第一流体流和第二流体流之后,所述含硅石的固态或半固态橡胶相的所述流在两秒或更短的时间内形成。

23. 权利要求1的方法,其中,在组合所述第一流体流和第二流体流之后,所述含硅石的固态或半固态连续橡胶相的所述流在50毫秒~1500毫秒的时间内形成。

24. 权利要求1的方法,其中,步骤(a)中的所述第一流体进一步包含至少一种盐。

25. 权利要求1的方法,其中,步骤(a)中的所述第一流体进一步包含至少一种酸。

26. 权利要求1的方法,其中,所述含硅石的固态或半固态连续橡胶相包含40wt%~95wt%的水或水性流体。

27. 权利要求1的方法,其中,所述组合发生在体积10cc~500cc的反应区中。

28. 权利要求1的方法,其中,该相对体积流量处于第一流体对第二流体的0.4:1~3.2:1的体积流量比率下。

29. 权利要求1的方法,其中,该相对体积流量处于第一流体对第二流体的0.2:1~2.8:1的体积流量比率下。

30. 权利要求1的方法,其中,该相对体积流量处于第一流体对第二流体的0.4:1~3.2:1的体积流量比率下,而且,所述硅石的去稳定化的分散体包括至少一种盐。

31. 权利要求1的方法,其中,该相对体积流量处于第一流体对第二流体的0.2:1~2.8:1的体积流量比率下,而且,所述硅石的去稳定化的分散体包括至少一种酸。

32. 权利要求1的方法,其中,所述弹性体胶乳包含碱,所述硅石的去稳定化的分散体包含至少一种酸,而且,所述第一流体中的所述酸中的氢离子与所述第二流体中的所述碱的摩尔比为至少1.0。

33. 权利要求1的方法,其中,所述弹性体胶乳包含碱,所述硅石的去稳定化的分散体包

含至少一种酸,而且,所述第一流体中的所述酸中的氢离子与所述第二流体中的所述碱的摩尔比为1~4.5。

34. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的去稳定化的分散体包含至少一种酸,而且,其中,所述第二流体中所存在的所述弹性体胶乳具有基于该弹性体胶乳重量的0.3wt%~0.7wt%的氨浓度,且所述第一流体中的所述酸中的氢离子与所述第二流体中的氨的摩尔比为至少1:1。

35. 权利要求1的方法,其中,所述硅石弹性体复合物的所述硅石含量为35phr~115phr。

36. 权利要求1的方法,其中,所述硅石弹性体复合物的所述硅石含量为40phr~115phr。

37. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的去稳定化的分散体包含10wt%~28wt%的硅石。

38. 权利要求1的方法,进一步包括在环境压力下收取所述含硅石的固态或半固态连续橡胶相。

39. 权利要求1的方法,其中,包含所述硅石的去稳定化的分散体的所述第一流体具有小于30mV的 ζ 电势量值。

40. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的去稳定化的分散体包括至少一种盐,其中,所述去稳定化的分散体中的盐离子浓度为10mM~160mM。

41. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的去稳定化的分散体包括至少一种盐,其中,基于所述去稳定化的分散体的重量,所述盐以0.2wt%~2wt%的量存在于所述去稳定化的分散体中。

42. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的去稳定化的分散体包括至少一种酸,其中,基于所述去稳定化的分散体的重量,所述酸以0.8wt%~7.5wt%的量存在于所述去稳定化的分散体中。

43. 权利要求1的方法,其中,所述硅石的去稳定化的分散体包括至少一种酸,其中,所述去稳定化的分散体中的酸浓度为200mM~1000mM。

44. 权利要求1的方法,其中,步骤(c)以在速度A下的第一流体连续流和在速度B下的第二流体连续流实施,而且,速度A为速度B的至少2倍。

45. 权利要求1的方法,其中,步骤(c)在半封闭反应区中进行,而且,该第一流体具有足以在与该第二流体组合时在该反应区中引起空穴的速度。

46. 权利要求45的方法,其中,该第二流体具有足以产生湍流的速度。

47. 权利要求1的方法,其中,所述硅石分散体包含具有疏水性表面部分的经表面改性的硅石。

48. 权利要求1的方法,其中,所述第一流体包含水性流体。

49. 权利要求48的方法,其中,所述第一流体包含水性流体,进一步包含至少一种盐和至少一种酸。

50. 权利要求1的方法,其中,基于所述硅石弹性体复合物中所存在的全部粒子,炭黑以10wt%~0.1wt%的量存在于所述硅石弹性体复合物中。

51. 权利要求1的方法,所述方法进一步包括:通过降低硅石分散体的pH来使该硅石分

散体去稳定化,从而形成步骤(a)中所提供的该硅石的去稳定化的分散体。

52. 权利要求1的方法,所述方法进一步包括:通过将硅石分散体的pH降低至2~4的pH来使该硅石分散体去稳定化,从而形成步骤(a)中所提供的该硅石的去稳定化的分散体。

53. 权利要求1的方法,其中,所述硅石具有亲水性表面。

54. 权利要求18的方法,其中,所述硅石粒度分布为500纳米~50微米。

55. 权利要求25的方法,其中,所述酸包含乙酸、甲酸、柠檬酸、磷酸、或硫酸、或者其任意组合。

56. 权利要求25的方法,其中,所述酸具有低于200的分子量或平均分子量。

57. 权利要求24的方法,其中,所述盐包含至少一种第1、2或13族的金属盐。

58. 权利要求24的方法,其中,所述盐包含钙盐、镁盐、或铝盐、或者其组合。

59. 权利要求1的方法,其中,所述弹性体胶乳为天然橡胶胶乳。

60. 权利要求59的方法,其中,所述天然橡胶胶乳具有以下形式:新鲜胶乳、胶乳浓缩物、经除渣的胶乳、经化学改性的胶乳、经酶改性的胶乳、或者其任意组合。

61. 权利要求59的方法,其中,所述天然橡胶胶乳具有经环氧化的天然橡胶胶乳的形式。

62. 权利要求59的方法,其中,所述天然橡胶胶乳具有胶乳浓缩物的形式。

63. 权利要求1的方法,进一步包括:使该硅石弹性体复合物与额外的弹性体混合以形成弹性体复合物共混物。

64. 橡胶配混料的制造方法,包括:

(a) 进行权利要求1的方法,和

(b) 使该硅石弹性体复合物与其它组分共混以形成橡胶配混料,其中所述其它组分包含至少一种抗氧化剂、硫、不同于弹性体胶乳的聚合物、催化剂、增量油、树脂、偶联剂、一种或多种额外的弹性体复合物、或增强填料、或者其任意组合。

65. 制造选自轮胎、模制品、支架、衬垫、传送带、密封物、或夹套的橡胶制品的方法,包括:

(a) 进行权利要求1的方法,和

(b) 使该硅石弹性体复合物与其它组分配混以形成配混料,和

(c) 使所述配混料硫化以形成所述橡胶制品。

66. 权利要求1的方法,进一步包括:在收取该硅石弹性体复合物后进行一个或多个后处理步骤。

67. 权利要求66的方法,其中,所述后处理步骤包括以下中的至少之一:

(a) 使该硅石弹性体复合物脱水以获得经脱水的混合物;

(b) 对该经脱水的混合物进行混合或配混以获得经配混的硅石弹性体复合物;

(c) 研磨该经配混的硅石弹性体复合物以获得经研磨的硅石弹性体复合物;

(d) 对该经研磨的硅石弹性体复合物进行造粒或混合;

(e) 在该造粒或混合后,对该硅石弹性体复合物进行打包以获得经打包的硅石弹性体复合物;

(f) 对该硅石弹性体复合物进行挤压;

(g) 对该硅石弹性体复合物进行压延;和/或

(h) 任选地,将该经打包的硅石弹性体复合物分开并与进一步的组分混合。

68. 权利要求66的方法,其中,所述后处理步骤至少包括该硅石弹性体复合物的辊磨。

69. 权利要求66的方法,其中,该后处理步骤包括压缩该含硅石的固态或半固态连续橡胶相以除去其中所含的水性流体的1wt%~15wt%。

70. 权利要求1的方法,其中,当该硅石的去稳定化的分散体与该弹性体胶乳组合时,使该弹性体胶乳与至少一种去稳定剂接触。

71. 权利要求1的方法,进一步包括使含硅石的固态或半固态连续橡胶相的流与至少一种去稳定剂接触。

72. 权利要求1的方法,进一步包括这样的步骤,其使用含硅石的固态或半固态连续橡胶相进行以下中的一者或多者:

(a) 将该含硅石的固态或半固态连续橡胶相转移至存储罐或容器;

(b) 加热该含硅石的固态或半固态连续橡胶相以降低水含量;

(c) 使该含硅石的固态或半固态连续橡胶相经历酸浴;

(d) 对该含硅石的固态或半固态连续橡胶相进行机械加工以降低水含量。

73. 权利要求1的方法,其中,所述硅石弹性体复合物是含硅石的半固态连续橡胶相,而且,所述方法进一步包括使所述含硅石的半固态连续橡胶相转化成含硅石的固态连续橡胶相。

74. 权利要求73的方法,其中,通过以包含至少一种酸、或至少一种盐、或者至少一种酸与至少一种盐的组合的水性流体进行处理,使所述含硅石的半固态连续橡胶相转化成所述含硅石的固态连续橡胶相。

75. 权利要求1的方法,其中,所述第二流体包含两种或更多种不同弹性体胶乳的共混物。

76. 权利要求1的方法,其中,所述方法进一步包括提供一种或多种额外的流体并且使该一种或多种额外的流体与所述第一流体流和第二流体流组合,其中所述一种或多种额外的流体包含一种或多种弹性体胶乳流体,并且,所述额外的流体与所述第二流体流中所存在的所述弹性体胶乳相同或不同。

77. 含硅石的固态橡胶相制品,其通过权利要求1的方法制备且包含分散在天然橡胶中的至少40phr的硅石和至少40wt%的水性流体并且具有长度尺寸(L),其中,该含硅石的固态连续橡胶相制品可被拉伸至(L)的至少130%而不破裂。

制造用硅石增强的弹性体复合物的方法以及包含其的制品

[0001] 本发明涉及硅石弹性体复合物的制造方法。更具体地说,本发明涉及通过湿法母料法形成的经硅石增强的弹性体复合物。

[0002] 许多具有商业意义的制品由弹性体组合物形成,其中粒状增强材料分散于各种合成弹性体、天然橡胶或弹性体共混物中,举例来说,炭黑和硅石在天然橡胶及其它弹性体中广泛地用作增强试剂。通常生产母料,即,增强材料、弹性体和各种任选的添加剂(如增量油)的预混合物。许多具有商业意义的制品由这样的弹性体组合物形成。这样的制品包括例如车辆轮胎,其中,不同的弹性体组合物可用于胎面部分、侧壁,衬线包层和胎体。其它制品包括,例如,发动机支架衬套、传送带、挡风玻璃刮水器、密封物、衬垫、车轮、缓冲器等。

[0003] 一段时间以来,粒子增强试剂在橡胶配混料中的良好分散体已被认为是用于实现良好的品质和一致的产品性能的最重要的对象之一,并且,相当大的努力已致力于开发用于改善分散体品质的方法。母料和其它混合操作对混合效率和分散体品质有直接影响。一般来说,例如,当炭黑用于增强橡胶时,经常可以在干混合母料中实现可接受的炭黑宏观分散体。然而,经由干混工艺的硅石的高品质均匀分散体带来了困难,并且,工业上已提出了各种解决方案来解决该问题,例如,具有“能够高度分散的硅石”或“HDS”的可流动颗粒形式的沉淀硅石。更强烈的混合可以改善硅石分散体,但也可以使其中分散有填料的弹性体发生降解。在对于机械/热降解高度敏感的天然橡胶的情况中,这是特别成问题的。

[0004] 除了干混技术之外,已知将弹性体胶乳或聚合物溶液以及炭黑或硅石浆料加入搅拌罐中。这样的“湿法母料”技术可与天然橡胶胶乳以及经乳化的合成弹性体例如苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)一起使用。然而,虽然该湿法技术在填料为炭黑时已显示出了希望,但是,在填料为硅石时,该湿法技术对于获得可接受的弹性体复合物带来了挑战。用于生产湿法母料的具体技术(例如美国专利No.6,048,923(其内容通过引用并入本文)中所公开的技术)并未有效地用于采用硅石颗粒作为唯一或主要增强试剂来生产弹性体复合物。

[0005] 因此,需要改善以湿法母料工艺将硅石结合到弹性体复合物中的方法,例如,利用在连续的高能量冲击条件下将两种流体组合在一起以实现含有硅石颗粒作为唯一或主要增强试剂的可接受的弹性体复合物的方法(如美国专利申请号62/192,891和62/294,599中所述的)。现在,已经开发了进一步的改进,从而,将粒子状硅石的制造整合到以湿法母料工艺的弹性体复合物的生产中,其中,硅石干燥步骤被消除。

[0006] 沉淀硅石通常是通过将硅酸盐溶液酸化(这导致硅石颗粒在水性介质中的聚合、成核和生长)而生成的。生长的颗粒可发生碰撞,导致聚集,这可通过硅石在颗粒表面上的进一步沉积而得以巩固。通过控制硅酸盐浓度、温度、pH和金属离子含量来控制颗粒的最终尺寸、表面积和结构。在颗粒形成过程的结束时,获得颗粒的水性浆料。该浆料经历固液分离,通常包括过滤,例如,借助于压滤机、带式过滤器或真空过滤器。然后,洗涤经过滤的颗粒以除去盐和其它可溶物质,并进一步过滤以得到滤饼。滤饼典型地包含60-90wt%的水和10-40%的硅石,基于总的滤饼重量。在美国专利No.7,250,463(其在此全文引入作为参考)中描述了典型的生产方法。

[0007] 常规地,使湿滤饼在烘箱或旋转干燥器中相对缓慢地干燥,通常认为这样生产的

硅石难以分散在橡胶中。替代性的干燥工艺涉及在短时间内快速加热到高温,例如,在喷雾干燥器中。这种方式生产的沉淀硅石通常在橡胶中具有好得多的分散性。认为,在常规干燥中,由薄层水施加的高毛细管力与相邻颗粒上的硅烷醇基团之间的化学反应的组合导致具有颗粒间的强键合的紧密的团聚体。最显著的化学反应是缩合,导致硅氧烷键。该反应通过加热和去除水分而加速。在橡胶混合中,颗粒之间形成的强的键合不容易被破坏,因此,分散往往是差的。在快速干燥过程中,颗粒在高温下的停留时间短得多,给颗粒重排或压缩提供了更少的时间,并且,缩合反应更少。这导致硅石颗粒之间的键合或强接触的数量较少,因此,导致较好的橡胶分散体。然而,并不认为,硅石的颗粒-颗粒键合在快速干燥过程中被完全消除,仅仅是相对于传统工艺发生了减小。

[0008] 因此,如果可以开发一种方法来避免或减少在硅石结合到橡胶(弹性体)中之前的硅石干燥量,这将是有益的。该优点不仅可以提供较好品质的用硅石增强的弹性体复合物,而且,还在利用硅石的整个过程中提供了节约,因为在硅石使用之前干燥硅石的时间和成本可以得到避免或减少。

发明内容

[0009] 本发明的特征是提供采用湿法母料工艺生产弹性体复合物的方法,其允许使用具有湿形式的如所生产的原状的硅石或在分散到弹性体中之前未经过干燥的硅石,并且仍获得合乎期望的硅石弹性体复合物。

[0010] 为了实现这些和其它优点,并且根据本发明的目的,如在此体现和广泛描述的,本发明涉及以湿法母料工艺制造弹性体复合物的方法,其包括,但不限于,使用包括弹性体胶乳的流体,以及使用包括粒子状硅石的去稳定化的分散体的额外的流体,其中,在不将硅石干燥至小于60wt%的水含量的情况下获得硅石。两种流体在连续流条件和选定的速度下组合在一起。该组合使得硅石分散在弹性体胶乳内,并且,并行的(或几乎并行的),使弹性体胶乳从液体转化成固态或半固态的弹性体复合物,例如转化成含硅石的固态或半固态连续橡胶相。例如,这可以在约2秒或更短的时间(例如几分之一秒)内发生,这是因为,一个流体以足够的能量冲击另一个流体,从而导致硅石颗粒在弹性体中的均匀且紧密的分布。在该母料工艺中使用未预先干燥的硅石的去稳定化的分散体能够形成具有所需特性的弹性体复合物。

[0011] 本发明进一步涉及由本发明的任何一种或多种方法形成的弹性体复合物。本发明还涉及由本发明的弹性体复合物制成或包含本发明的弹性体复合物的制品。

[0012] 理解,前面的一般描述和下面的详细描述均仅仅是示例性和解释性的,并且旨在提供对所要求保护的本发明的进一步解释。

[0013] 结合到本申请中并构成本申请的一部分的附图示出了本发明的各种特征,并且与说明书一起用于解释本发明的原理。

附图说明

[0014] 图1(a)、1(b)和1(c)是说明可用于本发明并在一些实施例中使用的示例性混合装置的图。

[0015] 图2是在形成本发明的弹性体复合物和使用这样的弹性体复合物制造橡胶配混料

时可能发生各种步骤的框图。

[0016] 图3是为了供应在形成本发明的硅石弹性体复合物时所用的硅石而可能发生各种任选步骤的框图。

具体实施方式

[0017] 本发明涉及以整合的连续或半连续的快速湿法母料工艺将具有湿或从未经过干燥的形式的硅石(如所生产的原状的)选择地和战略性地引入到弹性体胶乳中。在半连续的工艺中,所选择的步骤可以作为间歇工艺来进行。该过程可以在半封闭反应区(例如,适用于在受控的体积流量和速度参数下实施这样的过程的装置的管状混合腔室或其它混合腔室)中进行,导致如果没有硅石的该选择和战略性使用则无法实现的有益性能。如本文进一步详细解释的,通过“选择”,本发明使用硅石的去稳定化的分散体。并且,通过“战略性地”引入,本发明使用至少两种分开的流体,一种流体包括弹性体胶乳,且另一种流体包括粒子状硅石的去稳定化的分散体。可以将两种流体泵入或转移到反应区(例如半封闭反应区)中。两种流体可以在连续流条件下、以及在选定的体积流量和速度条件下组合。采用选定的差速度条件的在压力下的组合具有足够的能量,使得硅石可以在两秒或更少的时间内(例如在几毫秒内)分布在弹性体胶乳内,并且弹性体胶乳从液态转变成固相,例如,转变成具有含硅石的固态或半固态连续橡胶相的形式的硅石弹性体复合物。

[0018] 本发明部分地涉及硅石弹性体复合物的生产方法,所述方法包含以下步骤、基本上由以下步骤组成、由以下步骤组成、或者包括以下步骤:

[0019] (a) 提供包含硅石去稳定化的分散体的至少第一流体的在压力下的连续流并且提供包含弹性体胶乳的第二流体的连续流,其中,基于第一流体的重量,硅石具有约6wt%~约35wt%的硅石wt%,而且,其中,硅石从未预先干燥至大于40wt%的固体物含量;

[0020] (b) 调节第一流体和第二流体的体积流量以产生具有约15phr~约180phr硅石含量的弹性体复合物;和

[0021] (c) 使用足够的冲击,将第一流体流和第二流体流组合起来(例如在半封闭反应区中),从而,将硅石分布在弹性体胶乳内,以获得含硅石的固态连续橡胶相或含硅石的半固态连续橡胶相的流。该方法将弹性体胶乳从液态转变成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的流。含硅石的连续橡胶相可作为含硅石的固态或半固态连续橡胶相的基本上连续的流进行收取。

[0022] 下面描述本发明方法的更多细节和/或选项。

[0023] 如本文中所用的,“硅石”是指粒子状二氧化硅或包覆有二氧化硅的颗粒,且包括任何形式的沉淀硅石,例如,高分散性(HDS)颗粒、非HDS颗粒、硅石聚集体和硅石颗粒;胶体硅石;热解硅石;以及它们的任意组合。这样的二氧化硅或包覆有二氧化硅的颗粒可能已被化学处理以包括与硅石表面结合(连接(例如化学连接)或粘附(例如吸附))的官能团。因此,“硅石”包括具有基本由硅石或带有结合或连接于其上的官能团的硅石构成的表面的任何颗粒。

[0024] 如本文中所用的“湿硅石”或“从未经过干燥的硅石”是指输送至本发明的湿法母料工艺的硅石材料未经过任何干燥步骤或除水步骤,所述干燥步骤或除水步骤将硅石材料的固体物含量提高至大于40wt%(基于硅石材料(例如,硅石分散体或硅石反应介质或硅石

滤饼)的总重量)。换句话说,用于本发明方法的硅石的水或其它水性流体的含量为至少60wt% (基于硅石材料的总重量),且因此,可被认为是湿硅石或从未经过干燥的硅石。

[0025] 为了本发明的目的且如本文中所述的,“滤饼”是指通过过滤硅石沉淀反应的产物而获得的硅石滤饼,并被认为是半固态的产物或浆。滤饼可被认为是非浆液状的产物。滤饼在视觉上表现为固体而不是浆液。滤饼可以在视觉上存在或具有酱状物(pomice)的稠度。滤饼可以且通常确实具有这样的水分含量,其中,基于滤饼的重量,该水含量通常低于90wt%。虽然使用术语“滤饼”,但这种类型的产物的形成不一定必须通过过滤来实现,而是可以通过其它去除水分的工艺或技术来实现,尽管过滤通常是获得滤饼稠度的优选工艺。基于滤饼的重量,滤饼可具有约60wt%~约90wt%的水含量,其为约65wt%~约85wt%或者约70wt%~约90wt%。

[0026] 为了本发明的目的且如本文中所述的,“分散体”是指固体颗粒在水性流体中的稳定悬浮液,其中,在颗粒表面处的电荷阻止颗粒聚集,并且,分散体的特征在于 ζ 电势量值大于或等于30mV。

[0027] ζ 电势用于测量分散在流体中的带电颗粒(例如硅石颗粒)的稳定性。 ζ 电势的测量可以具有例如+/-2mV的变化,并且,如本文中所述的, ζ 电势量值指的是数值的绝对值,例如,与-10mV的 ζ 电势值相比,-30mV的 ζ 电势值具有更大的量值。

[0028] 如本文中所述的,“去稳定化的分散体”是指固体颗粒在水性流体中的悬浮液,其中,在颗粒表面处的电荷已由于试剂的存在或通过固体颗粒的处理而减少,并且其特征小于30mV的 ζ 电势量值、或更优选小于28mV或小于25mV的 ζ 电势。水性流体可以是水、可与水混溶的流体(例如醇或醚)、可部分地与水混溶的流体、或者至少含有可与水混溶或可部分地与水混溶的流体的流体混合物。

[0029] 如本文中所述的,术语“硅石浆料”和“分散体”是指硅石在水性流体中的分散体,其中,在硅石表面处的电荷防止颗粒聚集,并且,分散体的特征在于量值为至少30mV的 ζ 电势值。硅石浆料或分散体可通过用足够的试剂处理或通过处理硅石而去稳定化,从而减少硅石表面上的电荷,并且,所得的去稳定化的硅石浆料(或去稳定化的硅石分散体)的特征是小于30mV的 ζ 电势量值。

[0030] 如本文中所述的,常规地,对于本领域技术人员来说,术语“均匀的”和“均匀地”旨在表示具有任意给定的体积分数或百分数(例如5%)的组分(例如粒子填料)的浓度与该组分在所研究的材料(例如弹性体复合物或分散体)的总体积中的浓度相同(例如偏差不超过2%)。如果需要的话,本领域技术人员将能够通过使用从不同位置(例如在表面附近或本体的较深处)取得的若干样品的组分浓度测量结果来验证材料的统计均匀性。

[0031] 如本文中所述的,“硅石弹性体复合物”是指含有增强量(例如,约15phr~约180phr)的分散硅石的连贯橡胶(coherent rubber)的母料(增强材料、弹性体、以及各种任选的添加剂(如增量油)的预混合物)。硅石弹性体复合物可以含有任选的进一步的组分,例如,酸、盐、抗氧化剂、抗降解剂、偶联剂、较少量(例如,全部粒子的10wt%或更低)的其它粒子、加工助剂、和/或增量油、或者其任意组合。

[0032] 如本文中所述的,“含硅石的固态连续橡胶相”是指具有连续橡胶相和硅石的均匀分散相以及例如高达90wt%的水性流体的复合物。含硅石的固态连续橡胶相可具有连续的绳索或蠕虫的形式。当压缩时,这些物品释放出水。含硅石的固态连续橡胶相可以含有任选

的进一步的组分,例如,酸、盐、抗氧化剂、偶联剂、少量(例如,全部粒子的10wt%或更低)的其它粒子、和/或加工油、或者其任意组合。

[0033] 如本文中所述的,“含硅石的半固态连续橡胶相”是指具有含硅石的连续橡胶相的带有糊状稠度的复合物。该半固态产物具有橡胶的连续相,带有均匀分布在整个橡胶相中的被捕集的硅石。当以一次或多次后续操作(其被选择以用于将糊状或凝胶状的材料发展成含硅石的固态连续橡胶相)来作进一步的处理时,含硅石的半固态连续橡胶相保持连贯并排斥出水,同时保持固体物含量。

[0034] 如本文中所述的,“连贯”材料是以基本上单一的形式存在的材料,其通过许多较小部分的粘着而产生,例如,通过许多小橡胶颗粒彼此粘附而产生的橡胶的弹性固体块。

[0035] 如本文中所述的,“连续流”是连续不断地来自供应源(例如罐)的流体的稳定或恒定的流。但是,应当理解,流的暂时中断(例如,一秒或几分钟)仍被认为是连续流(例如,当切换来自诸如罐等的各种供应保持区域的供应、或者中断流以适应下游单元的工艺或设备的维护时)。

[0036] 弹性体复合物可以涉及弹性体胶乳与硅石的去稳定化的分散体的液体混合物的连续流工艺生产。任何设备、或者装置或系统都可使用,条件是,该设备、装置或系统可被操作以使弹性体胶乳与硅石的去稳定化的分散体的液体混合物可以在连续流条件以及受控的体积流量、压力和速度条件下进行组合,包括,但不限于,图1(a)、(b)或(c)中所示的装置、或者任何类型的喷射器或排出器、或者设置以用于在受控的体积流量、压力和速度条件下使至少两种液体流的连续流在反应区中组合并穿过反应区的任何其它设备。在US20110021664、US6048923、W02011034589、W02011034587、US20140316058和W02014110499(各自以引用方式整体并入本文)中描述的装置也可以用于或改用于本文的方法。而且,可以使用排出器和喷射器或虹吸管(例如喷水式喷射器或蒸汽喷射式虹吸管)(例如,从Schutte&Koerting,Trevose,PA商购获得的那些)。

[0037] 该装置可以包括各种供应罐、管道、阀门、仪表和泵来控制体积流量、压力和速度。进一步地,如在图1(a)、(b)和(c)中的入口(3)处所示的,可采用各种类型和尺寸的喷嘴或其它孔口尺寸控制元件(3a)来控制硅石浆料的速度。反应区(13)的体积尺寸可被选择以提供弹性体复合物和流体的所需体积流量。向反应区供应弹性体胶乳的入口(11)可以是渐缩的,以便提供不同的体积流动速率或速度。设备可包括直径均匀的入口(11),在通往反应区的孔口处无任何锥形。

[0038] 如所述的,采用本发明的改进之一是能够利用第一流体中的硅石,其中,该硅石从未被干燥到大于40wt%的固体物含量(基于输送至湿法母料工艺的硅石材料的重量)。换句话说,在不存在将水含量或水分含量降低至低于60wt%(基于硅石材料总重量)的干燥步骤的情况下获得硅石。采用本发明,在不使硅石经历将水含量降低至低于60wt%(基于硅石材料总重量)的干燥步骤的情况下利用硅石的能力是显著的。这允许例如本发明的方法利用硅石,例如沉淀硅石,尽管其仍然是湿的硅石。

[0039] 例如,在提供包含粒子形式硅石的去稳定化的分散体的至少第一流体的在压力下的连续流之前,本发明的方法可涉及用于形成沉淀硅石或其它形式的硅石的方法。所述步骤可包括使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料。所述步骤可进一步包括过滤沉淀硅石的水性浆料,以得到具有约60wt%~约90wt%的水含量的滤饼形式的沉淀硅石,基于

滤饼的重量。该水含量可以为约65wt%~90wt%、70wt%~90wt%、或60wt%~80wt%等。

[0040] 作为另一种选择,在涉及提供包括硅石的至少第一流体的在压力下的连续流的湿法母料步骤(a)之前,该方法可包括使硅酸盐溶液酸化以获得具有初始离子浓度的沉淀硅石的水性浆料,然后,任选地调节该初始离子浓度以得到基于水性浆料重量的约6wt%~约35wt%的固体物含量。该固体物含量可以为约10wt%~约25wt%或者约15wt%~约20wt%。可以通过向水性浆料中加入酸和/或盐来调节离子浓度,如下面详细描述。在有或没有离子浓度调节的情况下,并且,任选地,在没有任何过滤的情况下,可以将沉淀硅石的水性浆料作为第一流体进料至反应区。

[0041] 作为另一种选择,本发明的方法可以包括:在提供包含硅石的至少第一流体的在压力下的连续流的湿法母料步骤(a)之前,使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料并然后在干燥沉淀硅石的情况下将沉淀硅石的水性浆料调整至基于水性浆料重量的约6wt%~约35wt%的固体物含量的步骤。如前所述,该固体物含量可以为约10wt%~约25wt%或约15wt%~约20wt%。

[0042] 作为另一种选择,在湿法母料步骤(a)之前,该方法可以包括酸化硅酸盐溶液以获得沉淀硅石的水性浆料,然后,在没有形成滤饼的情况下收取沉淀硅石,其中,基于沉淀硅石的重量,沉淀硅石的水含量低于85wt%。如上所述,可以如所生产的原状地使用硅石(例如沉淀硅石),而无需任何预先的滤饼干燥(即,在湿法母料步骤(a)之前)和/或不预先形成任何滤饼。基于沉淀硅石的重量,该水含量可以是约84.9wt%~60wt%、或约80wt%~60wt%、或约70wt%~60wt%。

[0043] 作为进一步的选择,本发明的方法可以包括:在湿法母料步骤(a)之前,使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料并然后过滤沉淀硅石的水性浆料以获得滤饼形式的沉淀硅石并然后使用水性溶液稀释该滤饼并形成变为第一流体的水性浆料的额外步骤。在该选择中,过滤沉淀硅石的水性浆料以获得滤饼形式的沉淀硅石可导致低于所需的水含量,因此,为了在本发明的硅石弹性体复合物生产方法中将该水性浆料用作第一流体,稀释滤饼以提高水性浆料的水含量是合乎期望的。过滤水性浆料以形成滤饼并任选地使用水性流体洗涤滤饼可导致具有例如80wt%~40wt%(诸如约80wt%~60wt%)的水含量的滤饼,基于滤饼的重量。而且,使用水性溶液稀释该滤饼可导致94wt%~约65wt%的水性浆料水含量,基于第一流体的重量。

[0044] 本发明的进一步选择涉及在湿法母料步骤(a)之前,使用包覆有硅石的炭黑颗粒,其中,本方法涉及包覆有硅石的炭黑颗粒的水性浆料的使用,其可以在不对含有包覆有硅石的炭黑颗粒的反应混合物进行干燥的情况下得到利用。采用本发明的该选择,可以制成包覆有硅石的炭黑颗粒,其基本上是包覆有湿硅石的炭黑颗粒,而不经历干燥该材料的复杂且昂贵的步骤,其可以在本发明的方法中以其湿的状态得以利用。因此,作为选择,本发明的方法在湿法母料步骤(a)之前可包括向炭黑颗粒的水性浆料中加入水性硅酸盐溶液以形成反应混合物并调节反应混合物的pH以将硅石沉积到炭黑颗粒上并形成包覆有硅石的炭黑颗粒的水性浆料。在不对含有包覆有硅石的炭黑颗粒的反应混合物进行干燥的情况下,将该含有包覆有硅石的炭黑颗粒的水性浆料调节至约6wt%~约35wt%的固体物含量(基于水性浆料的重量)可使其被用作本发明中的第一流体。

[0045] 炭黑的类型和形成包覆有硅石的炭黑的反应步骤的实例可见于美国专利6,541,

113和5,679,728中,它们在此全部引入作为参考。

[0046] 为了本发明的目的,关于在湿法母料步骤(a)之前形成沉淀硅石和利用基本上具有湿状态形式的沉淀硅石的各种选择可涉及对硅酸盐(例如硅酸钠或硅酸钾)的溶液进行酸化以获得沉淀硅石的水性浆料(其可包含电解质例如盐)。沉淀硅石通常通过如下来商业化生产:将可溶性的金属硅酸盐(例如碱金属硅酸盐如硅酸钠)的水性溶液与酸组合,使得胶体颗粒在弱碱性溶液中生长并且通过所得的可溶性碱金属盐的碱金属离子发生凝聚。可以使用各种酸,包括无机酸和/或二氧化碳。在不存在凝聚剂的情况下,硅石在任何pH下都不会从溶液中沉淀出来。用于实现沉淀的凝聚剂可以是在胶体硅石颗粒的形成过程中产生的可溶性碱金属盐,其可以是加入的电解质(例如可溶性的无机盐或有机盐),或者其可以是这两者的组合。硅石在先前的沉淀硅石的聚集体上的沉积被称为沉淀硅石的增强体。已经发现,通过控制硅石沉淀的条件和使用多个增强步骤,可以生产具有使其特别适用于增强弹性体复合物的性能的硅石。已经提出,随着沉淀硅石的干燥,材料发生收缩;因此,孔径减小,表面积减小,且空隙体积减小。进一步提出,通过在干燥之前对硅石进行充分增强,在干燥之后获得更为开放的结构(open structure)。已经发现,使用硅酸钾作为用于部分或全部硅酸钠的替代物可导致产生较低表面积的经增强的无定形沉淀硅石(美国专利No.5,605,950)。虽然“硅酸钠”是一个优选的例子,但是应该理解,任何硅酸盐可被使用并且是本领域公知的。硅酸盐可以具有任何形式,例如,但不限于,二硅酸盐、偏硅酸盐、或碱金属硅酸盐,例如,硅酸钠或硅酸钾。例如,当使用硅酸钠时,硅酸盐可具有约2:1~约4:1或3:1~3.7:1的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比。“酸化”步骤可以涉及使用一种或多种酸,例如,强的无机酸(如该术语在本领域中所理解的)。酸的实例可以是或包括硫酸、硝酸、盐酸,例如,浓硫酸。进一步的实例包括一种或多种有机酸,例如,但不限于,乙酸、甲酸或碳酸。在该过程中,形成沉降物(例如,在反应容器或罐的底部处)。沉降物可以包括硅酸盐和至少一种电解质。沉降物中所存在的硅酸盐的量可以是反应所需的总量或该量的仅一部分。术语“电解质”是在溶液中分解或离解以形成离子或带电粒子的任何离子或分子物质。电解质的实例包括盐,例如,碱金属盐或碱土金属盐。具体实例是酸和起始材料硅酸盐的盐,例如,在硅酸钠和硫酸之间的反应的情况下为硫酸钠。初始沉降物中的电解质的浓度可小于17g/l,例如,小于14g/l。初始沉降物中的硅石的浓度可小于100g SiO_2 /升,例如,小于80g/l或小于70g/l。当用于中和的酸具有高浓度(特别是超过70%)时,可使用其中 SiO_2 的浓度小于80g/l的初始硅酸盐沉降物进行反应。该方法的第二阶段可以包括向具有上述组成的沉降物中加入额外的酸。导致反应介质的pH的相应降低的该额外的酸的添加可持续,直至达到至少约7(例如7到8)的pH。一旦达到该值,并且,在初始沉降物仅具有所需硅酸盐总量的一部分的情况下,可以将该额外的酸与硅酸盐的其余部分同时引入。通常地,当所有剩余的硅酸盐已被添加时,沉淀反应完成。下一步可以是当沉淀完成时使反应介质熟化(老化),例如,使反应介质熟化5分钟至1小时或更长时间。作为选择,在沉淀之后,任选地在稍后的阶段中,可以将额外的酸加入反应介质中。通常可以加入酸,直到达到3-6.5的pH,例如达到4-6.5。酸的加入允许调节最终产品硅石的pH达到特定的所需数值。反应介质的温度可以为约70°~98°C。反应可以在80°~95°C的恒定温度下进行。作为选择,反应结束时的温度可以比在开始时的高。例如,反应开始时的温度可以为从70°到95°C;然后,可以升高到80°到98°C,并保持在该水平至反应结束。在反应后,获得硅石,例如沉淀硅石,其有时也称为硅石浆。然后,可以对含有硅石的

反应产物进行分离(例如液/固分离)。这样的分离可以包括过滤,并且任选地随后进行洗涤。过滤可以通过任何合适的技术进行,例如通过压滤机或带式过滤机、或者在真空下的旋转式过滤器。由此收取的沉淀硅石的悬浮体可以被认为是“滤饼”。此时,干燥固体在悬浮体中的比例基于悬浮体的重量通常不大于24wt%。作为选择,滤饼可以经受一个或多个研磨步骤或操作。这可以包括将滤饼转移到胶体磨或球型磨中。降低悬浮体粘度的一种手段涉及在实际解体(disintegration)阶段向其中加入铝,特别是以铝酸钠的形式。使用酸和硅酸盐形成沉淀硅石和过滤步骤的细节描述在例如美国专利No.9,068,060、7,250,463、7,071,257、6,013,234、5,605,950和5,403,570中,它们全部通过引用整体并入本文。

[0047] 图3提供了一个框图,该框图提供了如何能够制备用于包括或形成第一流体(其然后例如在图2所示的过程中使用)的硅石的选择。以虚线示出的框表示硅石的可选的步骤或处理。图3中的过程可以是分批的过程或连续的过程或半连续的过程。图示200中示出了各种选择。例如,硅酸盐溶液201可以与酸203在反应器205中进行组合。具有沉淀硅石形式的硅石可以与电解质如盐一起获得(回收)206,例如,获得(回收)至收取罐、托盘或带(未示出)中。作为选择,如果需要,硅石206可以任选地经历洗涤步骤241以去除至少一部分或大部分或全部电解质。在有或没有该任选的洗涤步骤241的情况下,此时,硅石可以按照箭头/路线217用作本申请中的第一流体。如图3所示,来自任何选择的硅石可以经受进一步处理,如在步骤237中所反映的。硅石237的进一步处理可以包括但不限于以下中的一种或多种:稀释(例如,水或水性流体的添加)、去稳定化(例如,添加酸和/或盐)、离子交换(例如,使用诸如Ca和硝酸根离子代替Na和硫酸根离子)、和/或使用或不使用水的渗滤。作为选择,搅拌和/或研磨231可以在任选的“进一步处理”步骤237之前和/或之后发生。此时,可以使用任何数量的“进一步处理”步骤。作为进一步的选择,硅石(代替路线217)可以经受步骤207、209、211和/或225中的一个或多个。例如,来自反应器205的硅石可以任选地被洗涤241,和/或可以被压滤(或经受一个或多个除水过程/技术)207和/或经受研磨209和/或导向洗涤/稀释罐211(其中可以提供水或水性流体215以洗涤或稀释硅石)和/或经受研磨213。作为选择,来自步骤207、209、211或213中的任一个的硅石可以按照图3中所示的箭头/路线219、221、223或225使用。与采用箭头/路线217一样,箭头/路线219、221、223或225中的任一个可以经历进一步处理,如步骤237和/或步骤231中所反映的。可以在流程图的不同阶段243、245和/或247,将一种或多种偶联剂添加到硅石中,如图3所示。如所述的,取自这些位置/进料中的一个或多个的硅石227可任选地被搅动和/或经受研磨231以降低硅石颗粒聚集、控制硅石粒度分布、使硅石浆料流化、降低硅石浆料粘度、和/或在液体中获得更好的分散体、和/或经步骤237作进一步处理,从而例如使浆料中的硅石去稳定化。作为实例,任选地从路线217获得的硅石可具有2wt%~40wt%的固体物含量。举例来说,任选地从位置219取得的硅石可具有10wt%~25wt%的固体物含量。作为实例,任选地从位置221取得的硅石可具有10wt%~40wt%的固体物含量。作为实例,任选地从位置223取得的硅石可具有2wt%~30wt%的固体物含量。作为实例,任选地从位置225取得的硅石可具有10wt%~40wt%的固体物含量。如果需要,对于任何选择,可将水或水性流体的添加229引导至硅石进料227以提高水含量(降低固体物含量),以形成约6wt%~35wt%硅石的第一流体。

[0048] 在该方法中,将包括弹性体胶乳的流体和包含例如作为在压力下的射流供给的硅石的去稳定化的分散体的额外流体在连续流条件下和在选定的体积流速率、压力和速度下

组合在一起,从而使两个流体快速且紧密地混合。该组合(例如在压力下在半封闭空间中)使得硅石分布在弹性体胶乳中,并且,平行地,弹性体胶乳从液体转变成固态或半固态的相,即,胶乳发生液体到固体的反转或凝聚,从而在橡胶中捕获分布的硅石和水,并在反应区外以连续或半连续流的形式形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相(例如,来自图1(a)-(c)中的底部(7)处的开口)。此时,该产品可被认为是含硅石颗粒的连续橡胶相的弹性体复合物、含硅石的连贯橡胶、或硅石弹性体复合物。据信,硅石颗粒首先必须分布在弹性体胶乳中以获得期望的产物,并且,在硅石分布时,立即伴随着液体到固相的反转。然而,以连续且极其迅速的速率组合流体(即,小于2秒、小于1秒、小于0.5秒、小于0.25秒、小于0.1秒、或约几毫秒),并且,在反应区中有力且紧密地混合相对小体积的流体(例如,约10~500cc的流体体积),硅石颗粒的分布和弹性体胶乳的液体至固相转变的平行步骤可以几乎同时发生。如本文中所述的,“反应区”是其中伴随着混合物的凝聚而发生紧密混合的区域。混合物移动通过反应区并通向出口(7)。

[0049] 用于制备弹性体复合物的示例性方法涉及将包含硅石的去稳定化的分散体的第一流体和包含弹性体胶乳(例如天然橡胶胶乳)流体的第二流体同时供给至反应区。包含硅石的去稳定化的分散体的第一流体可以以基于其体积的流动速率供给,并且包含弹性体胶乳的第二流体可以以基于其体积(即体积流动速率)的流动速率供给。第一流体、第二流体、或者第一流体和第二流体两者的体积流量可被调整或提供,以便所产生的弹性体复合物的硅石含量为每100重量橡胶15~180份(phr)(例如35~180phr、20phr~150phr、25phr~125phr、25phr~100phr、35~115phr、或40phr~115phr、或40phr~90phr等)。在本文中,在一些实施方案中,包含硅石的去稳定化的分散体的流体可被称为第一流体。该流体是相对于包含弹性体胶乳的流体的单独的流体。任一流体可以通过一个入口或注入点或通过多于一个的入口或注入点引入。

[0050] 可以调节第一流体(去稳定化的硅石分散体)与第二流体(胶乳流体)的体积流量比,从而允许形成期望的弹性体复合物。这样的体积流量比的例子包括,但不限于,0.4:1(第一流体对第二流体)~3.2:1、0.2:1~2:1等的体积比。第一流体与第二流体之间的体积流量比可以通过任何手段或技术进行调整。例如,第一或第二流体或这两者的体积流动速率可通过以下方式进行调整:a)提高体积流动速率;b)降低体积流动速率;和/或c)调整流体相对于彼此的流动速率。通过物理约束施加到第一流体的流上而产生的压力导致形成高速射流,其使得去稳定化的硅石分散体与弹性体胶乳的组合能够快速发生,例如,在几分之一秒内。作为实例,在两个流体混合并发生液体到固相反转的过程中的时间可以是约几毫秒(例如,约50ms~约1500ms、或者约100ms~约1000ms)。对于流体的给定的选择,如果第一流体的速度太慢以致于不能充分混合流体,或者,停留时间太短,则固态橡胶相和固态产物流可能不会产生。如果工艺的持续时间过长,则可能在反应区中产生背压且材料的连续流停止。同样,如果第一流体速度过快且工艺的持续时间过短,则固态橡胶相和固态产物流可能不会产生。

[0051] 如前所述,可以调整第一流体(去稳定化的硅石浆料)和第二流体(胶乳)的相对体积流量,并且,当使用至少一种盐作为去稳定剂时,优选调整去稳定化的硅石浆料与弹性体胶乳的体积流量比率,使得其为0.4:1~3.2:1。可以使用其它流量比。

[0052] 当使用至少一种酸作为去稳定剂时,优选调整去稳定化的硅石浆料与弹性体胶乳

的体积流量比率,使得其为0.2:1~2:1。可以使用其它流量比。

[0053] 弹性体胶乳可以含有至少一种碱(例如氨),并且,可以随着添加至少一种酸来实现硅石的去稳定化的分散体,其中,第一流体(硅石)中的酸与第二流体(胶乳)中的碱(例如氨)的摩尔比为至少1.0、或者至少1.1、或者至少1.2,例如,1~2或者1.5~4.5。碱可以以各种量存在于弹性体胶乳中,例如,但不限于,0.3wt%~约0.7wt%(基于弹性体胶乳的总重量),或者,低于或高于该范围的其它量。

[0054] 可将去稳定化的硅石分散体供给至反应区,优选地,作为注入流体的连续的高速度(例如,约6m/s~约250m/s、或约30m/s~约200m/s、或约10m/s~约150m/s、或约6m/s~约200m/s)的射流,而且,可将含弹性体胶乳的流体以相对较低的速度(例如,约0.4m/s~约11m/s、或约0.4m/s~约5m/s、或约1.9m/s~约11m/s、或约1m/s~约10m/s、或约1m/s~约5m/s)进行供给。选择流体的速度以用于对流体之间的混合以及弹性体胶乳的快速凝聚进行优化。供给至反应区的弹性体胶乳的速度应当优选地高到足以产生湍流以便与去稳定化的硅石浆料更好地混合。然而,弹性体胶乳的速度应该保持足够低,以使胶乳在与去稳定化的硅石浆料充分混合前不会由于剪切而发生凝聚。另外,在进入反应区之前,弹性体胶乳的速度应保持足够低,以防止由于高剪切引起的胶乳凝聚堵塞胶乳供应管线。同样地,去稳定化的硅石分散体的速度也存在一个优化的范围。据推测,如果去稳定化的硅石浆料的速度太高,则由硅石颗粒的剪切诱导的聚集的速率可能太高,以致于不允许硅石颗粒与弹性体胶乳颗粒之间的充分均匀混合。

[0055] 由于硅石颗粒的聚集和网络化导致的剪切增稠还可以降低去稳定化的硅石浆料的湍流并且不利地影响硅石和胶乳之间的混合。另一方面,如果去稳定化的硅石浆料的速度太低,则硅石颗粒与弹性体胶乳颗粒之间的混合可能不充分。优选地,进入反应区的流体中的至少之一具有湍流。通常,由于典型的去稳定化的硅石分散体相对于典型的弹性体胶乳的高得多的粘度,所以需要去稳定化的硅石分散体的高得多的速度来产生用于与弹性体胶乳混合及胶乳的快速凝聚的良好的流体动力学。去稳定化的硅石分散体的这样的高速流动可能在反应区中引起空穴,从而增强流体的快速混合及硅石颗粒在弹性体胶乳中的分布。去稳定化的硅石分散体的速度可通过使用不同的体积流动速率或位于入口(3a)处的供给包含去稳定化的硅石分散体的第一流体的不同的喷嘴或尖端(直径更宽或更窄)来进行改变。使用喷嘴来提高去稳定化的硅石分散体的速度,其可以在以下压力下提供:约30psi~约3,000psi、或约30psi~约200psi、或约200psi~约3,000psi、或约500psi~约2,000psi,或者,施加至含弹性体胶乳的流体的压力的至少2倍或2-100倍的相对压力。作为实例,可以在约20psi~约30psi的压力下提供弹性体胶乳的第二流体。第一流体供给系统中的压力可以高达约500psi。

[0056] 基于本文所述的生产变量(例如,去稳定化的硅石浆料流体的速度、胶乳流体的速度、去稳定化的硅石浆料和胶乳流体的相对流动速率、去稳定剂(例如盐和/或酸)的浓度、去稳定化的浆料中的硅石浓度、胶乳中的橡胶重量百分数、胶乳中的氨浓度、和/或酸(如果存在的话)与氨的比例),可以控制、获得和/或预测含硅石的固态或半固态连续橡胶相在所期望的硅石含量范围内的形成。因此,该过程可以在优化的变量范围内运行。因此,a)一种或两种流体的速度、b)流体的体积流量比率、c)硅石的去稳定化性质、d)去稳定化的硅石分散体的粒子状硅石浓度(例如6~35wt%)、和e)胶乳的干橡胶含量(例如10~70wt%)可允

许在高冲击条件下的混合,以便导致弹性体胶乳的液态向固态的反转并且以选定的硅石对橡胶的比率将硅石均匀分散在胶乳中,从而形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的流。含硅石的固态或半固态连续橡胶相的流的收取可以用任何用于收取固态或半固态物质流的常规技术来实现。该收取可以允许固态或半固态的流进入容器或罐或其它存储设备。这样的容器或存储罐可能含有盐或酸或这两者的溶液,以使产品进一步凝聚成更具弹性的状态。例如,收取可以将固体流输送或泵送到其它处理区域或设备以用于进一步处理,在本文中描述了其中的一些选择。收取可以是连续的、半连续的或分批的。反应区的流出端优选是半封闭的并且对大气开放,并且,固态或半固态的弹性体复合物的流优选在环境压力下进行收取以允许该工艺连续操作。

[0057] 含硅石的固态连续橡胶相的流可以是或多或少弹性的绳状“蠕虫”或小球的形式。含硅石的固态连续橡胶相可以被拉伸至其原始长度的130-150%而不破裂。在其他情况下,含硅石的半固态连续橡胶相可以呈非弹性、粘滞的糊状物或凝胶状材料的形式,其可以产生弹性。在每一种情况下,输出是连贯的流动固体,其一致性(consistency)可以是高度弹性的或稍微弹性和粘滞的。来自反应区的输出可以是基本恒定的流,与进入反应区中的弹性体胶乳和硅石流体的去稳定化的分散体的正在进行的进料同时进行。该工艺中的步骤(例如流体的制备)可以作为连续、半连续或分批的操作来完成。所得的含硅石的固态或半固态连续橡胶相可以经受随后的进一步加工步骤,包括,连续、半连续或分批的操作。

[0058] 该工艺中产生的含硅石的固态或半固态连续橡胶相包含水或其它水性流体、以及来自原始流体的溶质,而且,例如,可包含约40wt%~约95wt%的水、或40wt%~约90wt%的水、或约45wt%~约90wt%的水、或约50~约85wt%的水内容物、或约60~约80wt%的水,基于硅石弹性体复合物的流的总重量。作为选择,在形成包含这样的水含量的含硅石的固态或半固态橡胶相之后,可以对该产物进行适当的脱水和塑炼步骤以及配混步骤以产生所需的橡胶性能并制造橡胶配混料。该过程和其它后处理步骤的进一步细节在下面阐述并且可以在本发明的任何实施方案中使用。

[0059] 含硅石的半固态连续橡胶相可被转化为含硅石的固态连续橡胶相。这例如可以通过如下完成:使含硅石的半固态连续橡胶相经历从复合物中除去水的机械步骤和/或使半固态材料静置例如10分钟至24小时或更长的时间(例如,在从位于离线位置中的反应区收取后);和/或,加热含硅石的半固态连续橡胶相以除去水内容物(例如,约50°C~约200°C的温度);和/或,使半固态材料经历酸或额外的酸(例如在酸浴中)、或者经历盐或额外的盐或盐浴、或者经历酸和盐的组合;等等。可以使用这些步骤中的一个或多个或全部。实际上,即使在最初或随后收取含硅石的固态连续橡胶相时,一个或多个或全部步骤仍可被用作进一步的处理步骤。

[0060] 硅石浆料的去稳定化程度至少部分地决定针对硅石浆料中的给定的硅石浓度和胶乳的给定的干橡胶含量的可存在于硅石弹性体复合物中(例如,捕获并均匀分布在复合物中)的硅石的量。在选定的目标硅石与橡胶的比率较低(例如,15phr~45phr)时,去稳定剂的浓度可能在硅石浆料中不是足够高,并且,最终地,不足以使硅石/胶乳混合物快速凝聚并形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相。此外,如本文所述地选择合适的硅石和橡胶浓度和适当的相对流体流动速率是形成固态或半固态产物的考虑因素。例如,在去稳定化的浆料/胶乳的体积流量比率相对低时,去稳定化的硅石浆料中的去稳定剂的量可能不足

以促进弹性体胶乳在反应区的快速凝聚。一般而言,对于给定的弹性体胶乳,可通过提高硅石浆料的去稳定化和/或降低去稳定化的浆料中硅石的重量百分比来实现较低的硅石加载量。

[0061] 当硅石的分散体去稳定化时,硅石颗粒趋向于絮凝。当硅石的分散体太过于高度去稳定化时,硅石可从溶液中“落下”并变得不适合用于优选实施方案中。

[0062] 当发生去稳定化时,硅石上的表面电荷典型地不会被完全去除。然而,有时,当硅石颗粒或硅石分散体被处理为去稳定化时,等电点(IEP)可能从负的 ζ 电势跨越到正的 ζ 电势值。通常,对于硅石而言,硅石颗粒的表面上净电荷减少,并且,在去稳定化的期间, ζ 电势的量值减小。

[0063] 为了硅石弹性体复合物中的较高的硅石与橡胶的比率,可以选择去稳定化的浆料中的较高的硅石浓度和/或较高的硅石流体与胶乳流体的体积流量比率。一旦硅石浆料去稳定化并且开始与胶乳流体组合,如果混合物不凝结,则可以调节第一流体和第二流体的体积流量比,例如通过降低胶乳的体积流量,这有效地提供了弹性体复合物中的较高的硅石/橡胶比率。在调节胶乳存在量的这个步骤中,胶乳的量是或变成不会使去稳定剂在整个混合物中的浓度过度稀释的量,使得可以在反应区中在停留时间内形成所需的产物。为了在弹性体复合物中获得所需的硅石与橡胶的比率,可以有各种选择。作为一个选择,可以增加硅石浆料的去稳定化水平,例如通过减少去稳定化的硅石浆料的 ζ 电势的量值(例如通过加入更多的盐和/或酸)。或者,作为一种选择,可以调节去稳定化的硅石浆料中的硅石浓度,例如通过降低或增加去稳定化的硅石浆料中的硅石浓度。或者,作为一种选择,可以使用具有较高橡胶含量的胶乳,或者,可以将胶乳稀释到较低的橡胶含量,或者,可以提高胶乳的相对流动速率。或者,作为一种选择,可以改变流动速率和孔口尺寸(其中各自可以控制或影响流体的速度)或两个流体流的相对方向,以缩短或延长组合流体在反应区内的停留时间和/或改变第一流体与第二流体的冲击点处的湍流的量和类型。可以使用这些选择中的任何一个或两个或更多个来调整工艺参数并获得弹性体复合物中的目标或所需的硅石与橡胶的比率。

[0064] 硅石浆料的去稳定化的量或程度是决定硅石弹性体复合物中的硅石与橡胶的比率的主要因素。当去稳定化的硅石浆料与弹性体胶乳在反应区中混合时,用于使浆料中的硅石去稳定化的去稳定剂可能对促进弹性体胶乳颗粒的凝聚起作用。据推测,反应区中的胶乳凝聚的速率可能取决于组合流体中的去稳定剂的浓度。已经观察到,通过在各种条件下运行该用于生产硅石弹性体复合物的方法,可以确定在混合时在流体的经组合的混合物中所存在的去稳定剂的阈值浓度,其有效地产生含硅石的固态或半固态连续橡胶相。在下面的实施例中描述了选择和调节工艺条件以实现阈值浓度从而产生含硅石的固态或半固态连续橡胶相的实例。如果阈值浓度相对于给定的选择和流体组成、体积流量及速度不匹配或超过,则通常不会产生含硅石的固态或半固态连续橡胶相。

[0065] 硅石浆料的去稳定化的最小量由小于30mV的 ζ 电势量值(例如以诸如-29.9mV~约29.9mV、约-28mV~约20mV、约-27mV~约10mV、约-27mV~约0mV、约-25mV~约0mV、约-20mV~约0mV、约-15mV~约0mV、约-10mV~约0mV等的 ζ 电势)指示。如果硅石浆料已经被去稳定化到该 ζ 电势范围内,则当去稳定化的浆料中的硅石与弹性体胶乳组合时可以将去稳定化的浆料中的硅石结合到含硅石的固态或半固态连续橡胶相中。

[0066] 尽管可能希望在胶乳与硅石浆料组合之前使胶乳去稳定化,但在剪切条件下(例如在将胶乳连续泵入反应区中时所存在的那些剪切条件下),难以预先使胶乳流体去稳定化而不引起胶乳的过早凝聚。然而,去稳定化的硅石浆料中使用的去稳定剂可能以过剩量存在以增强胶乳的去稳定化,和/或,当去稳定化的硅石浆料和胶乳流体组合时减轻该试剂的稀释。作为进一步的选择,在特别高的硅石浓度(例如,在硅石浆料中 $>25\text{wt}\%$ 硅石)时,可以将一些所添加的去稳定剂单独地加入到反应区中的去稳定化的硅石浆料和弹性体胶乳的混合物中以增强胶乳的凝聚。

[0067] 不希望受限于任何理论,据信,该用于生产硅石弹性体复合物的方法以约两秒或更短的时间(例如几分之一秒)形成橡胶颗粒和硅石聚集体的连贯的互穿网络,由于发生两个流体的组合和相反转,导致包含这些具有封装水的网络的固态或半固态的材料。这样的快速网络形成允许含硅石的固态或半固态连续橡胶相的连续产生。据推测,随着去稳定化的硅石浆料通过入口喷嘴从而与弹性体胶乳组合,硅石颗粒的剪切诱导聚集可以用于在橡胶母料中产生独特且均匀的颗粒排列并且通过硅石和橡胶颗粒之间的杂凝聚捕获橡胶内的硅石颗粒。进一步推测,在没有这样的互穿网络的情况下,可能不存在如下的固态或半固态的连续橡胶相复合物:其包含呈蠕虫或固体片形状的分散的硅石颗粒,例如,其封装有 $40\text{--}95\text{wt}\%$ 的水并且在随后的脱水过程(包括挤压和高能机械加工)中保持所有或大部分的硅石。

[0068] 据推测,随着去稳定化的硅石浆料以高速经由第一入口(3)通过加压喷嘴(3a)进入反应区(13)(如图1所示),硅石网络的形成至少部分来自于剪切诱导的硅石颗粒聚集。当硅石浆料已经(例如,通过用盐或酸或这两者处理硅石浆料)变得去稳定化时,该过程由于去稳定化的浆料中的硅石的稳定性降低而变得容易。

[0069] 据推测,胶乳的液态向固相的反转可能由多种因素引起,包括由与去稳定化的硅石浆料的高速射流的混合引起的剪切诱导凝聚、硅石表面与胶乳组分的相互作用、来自与含有去稳定剂的硅石浆料的接触的离子或化学凝聚、以及这些因素的组合。为了形成包含互穿硅石网络和橡胶网络的复合材料,应当平衡每种网络形成的速率以及混合的速率。例如,对于浆料中的处于高盐浓度下的高度去稳定化的硅石浆料,硅石颗粒的聚集和网络的形成在剪切条件下迅速发生。在该情况下,体积流量和速度被设定为使得胶乳具有快速的凝聚速率以形成互穿的硅石/橡胶网络。采用越轻微去稳定化的硅石浆料,则形成的速率越慢。

[0070] 制造硅石弹性体复合物的一个示例性方法包括通过入口11(图1(a)、(b)、和/或(c))以约 $20\text{L/hr}\sim 1900\text{L/hr}$ 的体积流动速率将含有至少弹性体胶乳的流体(有时称为第二流体)的连续流供给至反应区13。该方法进一步包括在能够通过喷嘴尖端(在图1中,位于3a处)达到的压力下以 $30\text{L/hr}\sim 1700\text{L/hr}$ 的体积流动速率通过入口3供给包含硅石的去稳定化的分散体的另一流体(有时称为第一流体)的连续流。硅石分散体的去稳定化状态以及处于通过引入作为高速射流(例如,约 $6\text{m/s}\sim 250\text{m/s}$)的第一流体而产生的高能量条件下的(在入口3和11处引入的)两个流体流的碰撞有效地使硅石与胶乳流紧密混合,促进了在来自反应区出口处的含硅石的固态连续橡胶相的流中的硅石的均匀分布,其中,该第一流体的高速射流与与其大致垂直的角度进入反应区的较低速度的胶乳流(例如, $0.4\text{--}11\text{m/s}$)发生碰撞。

[0071] 作为选择,通过例如入口11引入的弹性体胶乳可以是两种或更多种胶乳的共混物,例如两种或更多种合成胶乳的共混物。作为选择,图1(a)、(b)和/或(c)中的设备可被改变以具有一个或多个额外的入口,以便向反应区引入其它组分,例如一种或多种额外的胶乳。例如,在图1(c)中,除了使用入口11外,还可使用入口14来引入进一步的胶乳。一个或多个额外的入口可以是彼此相继的、也可以彼此相邻的或以任何方向设置,只要通过入口引入的材料(例如胶乳)具有足够的时间进行分散或被结合到所得的流中。在W02011/034587(其在此全文引入作为参考)中,图1、2A和2B提供了额外的入口及其方向的示例,这些可以在此采用以用于本发明的实施方案。作为具体的实例,一个入口可以引入包含天然橡胶胶乳的流,并且,另外的入口可以引入合成的弹性体胶乳,并且这些胶乳流与硅石的去稳定化的分散体的流组合以导致含硅石的固态或半固态连续橡胶相的流。当超过一个的入口被用于弹性体胶乳的引入时,流动速率可以彼此相同或不同。

[0072] 图2使用弹性体复合物形成过程中可能发生各种步骤的框图来说明一个实例。如图2中所示的,将硅石的去稳定化的分散体(第一流体)100引入反应区103,并将包含弹性体胶乳的流体(第二流体)105也引入反应区103。作为选择,含硅石的固态或半固态连续橡胶相的流离开反应区103并且可以任选地进入存储区116(例如,存储罐,加或不加盐或酸溶液以进一步增强橡胶的凝聚及硅石/橡胶网络的形成);而且,可以任选地直接或在转移到存储区116之后进入脱水区105;可以任选地进入连续混合机/配混机107;可以任选地进入磨机(例如,开炼机,也称为辊磨机)109;可以经受额外的附加研磨111(与磨机109相同或不同的条件)(例如相同或不同的能量输入);可以通过混合机115进行任选的混合;和/或可以使用造粒机117进行造粒并然后可任选地使用打包机119进行打包,并且可以任选地通过使用额外的混合机121进行破解。

[0073] 关于硅石,可以在本发明的任何实施方案中使用一种或多种类型的硅石或硅石的任何组合。适用于增强弹性体复合物的硅石的特征可为如下的表面积(BET):约 $20\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $450\text{m}^2/\text{g}$;约 $30\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $450\text{m}^2/\text{g}$;约 $30\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $400\text{m}^2/\text{g}$;或者,约 $60\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $250\text{m}^2/\text{g}$;而且,对于重型车辆轮胎胎面而言,BET表面积为约 $60\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $250\text{m}^2/\text{g}$,或者,例如,约 $80\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。能够高度分散的沉淀硅石可用作本发明方法中的填料。能够高度分散的沉淀硅石(“HDS”)应理解为是指具有解团聚和分散在弹性体基质中的基本能力的任何硅石。这种判定可以通过电子或光学显微镜以已知的方式在弹性体复合物的薄切片上观察到。商业等级的HDS的实例包括:来自WR Grace&Co的 **Perkasil®** GT 3000GRAN硅石、来自Evonik Industries的 **Ultrasil®** 7000硅石、来自Solvay S.A.的 **Zeosil®** 1165MP和1115MP硅石、来自PPG Industries, Inc.的 **Hi-Sil®** EZ 160G硅石、以及来自JM Huber Corporation的 **Zeopol®** 8741或8745硅石。也可使用常规的非HDS沉淀硅石。商业等级的常规沉淀硅石的实例包括:来自WR Grace&Co的 **Perkasil®** KS 408硅石、来自Solvay S.A.的 **Zeosil®** 175GR硅石、来自Evonik Industries的 **Ultrasil®** VN3硅石、来自PPG Industries, Inc.的 **Hi-Sil®** 243硅石、以及来自JM Huber Corporation的 **Hubersil®** 161硅石。也可以使用表面连接有硅烷偶联剂的疏水性沉淀硅石。商业等级的疏水性沉淀硅石的实例包括:来自PPG Industries, Inc.的 **Agilon®** 400、454或458硅石以及来自Evonik Industries的Coupsil

硅石,例如Coupsil 6109硅石。

[0074] 典型地,硅石(例如硅石颗粒)的硅石含量为至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少50wt%、至少60wt%、至少70wt%、至少80wt%、至少90wt%、或者几乎100wt%或100wt%、或者约20wt%~约100wt%,全部基于颗粒的总重量。任何硅石都可以被化学官能化,例如具有连接或吸附的化学基团(如连接或吸附的有机基团)。可以使用硅石的任何组合。形成硅石浆料和/或去稳定化的硅石浆料的硅石可以部分或完全是具有疏水性表面的硅石,其可以是疏水性的硅石或通过处理(例如化学处理)使硅石表面疏水而变得具有疏水性的硅石。疏水性表面可以通过用不含离子基团的疏水性硅烷(例如,双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物)对硅石颗粒进行化学改性来获得。这样的在硅石上的表面反应可以在分散之前以单独的工艺步骤中进行,或者,在硅石分散体中原位进行。表面反应降低硅石表面上的硅烷醇密度,从而降低浆料中的硅石颗粒的离子电荷密度。用于分散体的适宜的经疏水性表面处理的硅石颗粒可由商业来源获得,例如,来自PPG Industries的Agilon® 454硅石和Agilon® 400硅石。硅石分散体和去稳定化的硅石分散体可以使用具有低表面硅烷醇密度的硅石颗粒制成。这样的硅石可以经由例如煅烧工艺在超过150°C的温度下通过脱羟基化而获得。

[0075] 此外,作为选择,硅石浆料和/或去稳定化的硅石浆料可含有少量(基于粒子材料总重量的10wt%或更少)的任何非硅石颗粒,例如炭黑或氧化锌、或者碳酸钙、或用于橡胶组合物的其它粒子材料(例如,95wt%的沉淀硅石和5wt%的炭黑)。可以选择任何增强或非增强等级的炭黑以在最终的橡胶组合物中产生期望的性能。

[0076] 根据本领域技术人员已知的任何技术,硅石可以分散在水性流体中。粒子状硅石的分散体可以经受机械处理以例如降低粒度。这可以在分散体去稳定化之前或期间或之后完成,并且,可以以次要的方式或主要的方式对分散体的去稳定化作出贡献。该机械处理可包含或包括碾碎、研磨、粉碎、冲击、或高剪切流体加工、或者其任意组合。

[0077] 例如,硅石浆料可以通过用碾碎工艺在流体中分散硅石来制造。这样的碾碎工艺将流体中的大部分硅石团聚体(例如超过80体积%)的尺寸减小到低于10微米、且优选低于1微米(胶体颗粒的典型尺寸范围)。流体可为水、水性流体、或非水性的极性流体。例如,浆料可包含约6wt%~约35wt%的含硅石的颗粒(基于浆料的重量)。硅石颗粒的尺寸可以使用光散射技术来测定。当在pH为6-8的情况下使用具有低残留盐含量的硅石颗粒在水中制备时,这样的浆料典型地具有高于或等于30mV的 ζ 电势值并且在缓慢搅拌(例如搅拌速度低于60RPM)下在储存罐中显示出良好的抗聚集、胶凝和沉降的稳定性。由于经良好研磨的硅石颗粒通常因为硅石上的高的负电荷而在约7的pH下在水中稳定,因此,通常需要非常高的剪切以克服颗粒之间的排斥能垒以引起颗粒聚集。

[0078] 在使用硅石(例如HDS颗粒)的示例性方法中,硅石可以与水组合,并且使所得到的混合物通过胶体磨、管道磨床等以形成分散体流体。然后,将该流体送入均化器,所述均化器将填料更精细地分散在载液中以形成浆料。示例性的均化器包括,但不限于,从Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA) 商购获得的Microfluidizer® 系统。此外,诸如MS18、MS45和MC120型的均化器以及从APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA) 商购获得的系列均化器也是合适的。其它合适的均化器可商购获得,并且对于本领域技术人员而言在给定本公开的益处的

情况下将是明晰的。均化器的最佳操作压力可取决于实际的装置、硅石的类型和/或硅石的含量。作为实例,均化器可在如下的压力下操作:约10psi~约5000psi或更高,例如,约10psi~约1000psi、约1000psi~约1700psi、约1700psi~约2200psi、约2200psi~约2700psi、约2700psi~约3300psi、约3300psi~约3800psi、约3800psi~约4300psi、或约4300psi~约5000psi。如前所述,在进行母料工艺之前,粒子状硅石的分散体被去稳定化,并且在任何碾碎或类似的机械过程之前、期间或之后,通过遵循本文提到的技术之一,可以使分散体被去稳定化。

[0079] 取决于所采用的湿法母料方法,浆料中的高硅石浓度可用于减少去除多余的水或其它载体的任务。对于硅石颗粒的去稳定化的分散体而言,所用的液体可为水或其它水性流体或其它流体。对于该去稳定化的分散体而言,可使用约6wt%~约35wt%的填料,例如,约6wt%~约9wt%、约9wt%~约12wt%、约12wt%~约16wt%、约10wt%~约28wt%、约16wt%~约20wt%、约20wt%~约24wt%、约24wt%~约28wt%、或约28wt%~约30wt%,基于去稳定化的分散体的重量。对于该去稳定化的分散体而言,较高的硅石浓度可具有益处。例如,去稳定化的浆料中的硅石浓度可为至少10wt%或至少15wt%(基于浆料的重量)(例如,约12wt%~约35wt%、或约15.1wt%~约35wt%、或约20wt%~约35wt%),这可以提供益处,例如,但不限于,减少的废水、提高的生产率、和/或工艺所需设备尺寸的降低。鉴于本公开的益处,本领域技术人员将认识到,硅石浆料(以及在去稳定化的硅石浆料中)的硅石浓度(单位为wt%)应当与湿法工艺期间的其它工艺变量协调,从而,在最终产物中达到期望的硅石与橡胶的比率(单位为phr)。

[0080] 下面进一步描述硅石的分散体的细节。通常,分散体可以是包含超过一个相的材料,其中,至少一个相包含精细分开的相畴、或包括精细分开的相畴、或由精细分开的相畴构成,任选地在胶体尺寸范围内,分散在整个连续相中。硅石的分散体或浆料或者硅石分散体可被制备作为粒子状硅石在水性流体中的稳定悬浮液,其中,颗粒表面处的电荷防止颗粒聚集,并且分散体的特征在于大于或等于30mV的 ζ 电势量值。在这样的分散体中,硅石颗粒相对于聚集和聚结在稳定的分散体和/或悬浮液中保持例如至少8小时。稳定的分散体可以是保持恒定粒度的分散体,并且其中在缓慢或周期性搅拌的存在下,颗粒不沉降或凝胶化、或需要非常长的时间才看得出沉降,例如,在8小时、或12小时、或24小时、或48小时后无看得出的沉降。例如,为了使胶体硅石颗粒良好地分散在水性流体中,通常可以从8至10的pH观察到稳定性。进一步地,随着分散体的缓慢搅拌,硅石颗粒借助于颗粒表面电荷、颗粒表面极性、pH、所选择的颗粒浓度、颗粒表面处理及其组合而保持悬浮在流体中。流体可以是或包括水、水性混合物、或可与水混溶或部分混溶的流体,例如各种醇、醚和其它低分子量的可与水混溶的溶剂,优选具有 C_1 - C_5 有机基团(例如,乙醇、甲醇、丙醇、乙醚、丙酮等)。如前所述,分散体例如可包含约6wt%~约35wt%、约10wt%~约28wt%、约12wt%~约25wt%、或约15wt%~约30wt%的含硅石的颗粒,基于分散体的重量。

[0081] 稳定的分散体可为胶体分散体。通常,胶体分散体或胶体可以是其中分散颗粒悬浮在整个另一物质中的物质。分散相颗粒具有大致约1纳米~约1000纳米、且典型地约100纳米~约500纳米的直径。在稳定的胶体分散体中,粒度、密度和浓度使得重力不导致颗粒容易地从分散体中沉淀下来。 ζ 电势的量值为30mV或以上的胶体通常被认为是稳定的胶体体系。胶体或分散体中的归因于电荷稳定性的颗粒稳定性(例如硅石)的降低可以通过 ζ 电

势量值的降低来测定。粒度可以通过光散射法来测定。

[0082] 去稳定化的硅石分散体可以理解为硅石在流体中的分散体,其中,减弱的颗粒-颗粒排斥力允许颗粒的簇集和硅石的颗粒-颗粒网络的形成或胶凝(一旦去稳定化的分散体受到有效量的剪切)。在某些情况中,机械剪切可导致硅石分散体的去稳定化和硅石颗粒的簇集。硅石浆料的去稳定化程度越高,颗粒聚集所需的剪切力越小,且颗粒聚集的速率越高。对于去稳定化的分散体而言,分散体可包含约6wt%~约35wt%的粒子状硅石(基于分散体的重量),例如,约8wt%~约35wt%、约10wt%~约28wt%、约12wt%~约25wt%、约15wt%~约30wt%。硅石颗粒的去稳定化的分散体中的水性流体可以是或包括水、水性混合物、或可与水混溶或部分混溶的流体,例如各种醇、醚和其它低分子量的可与水混溶的溶剂,优选具有C₁-C₅有机基团(例如,乙醇、甲醇、丙醇、乙醚、丙酮等)。为了形成硅石弹性体复合物,通过在浆料与胶乳混合之前使用有效量的去稳定剂如酸或盐或这两者来降低颗粒之间的静电能垒,浆料或分散体中的硅石颗粒的稳定性发生降低(即,去稳定化)。去稳定剂可被选择以使其能够降低防止颗粒在流体中发生聚集的颗粒表面之间的排斥电荷相互作用。

[0083] 通过降低硅石分散体的pH使其接近硅石的等电点(对于典型的亲水性硅石为约pH 2),可以获得硅石的去稳定化的分散体。例如,能够通过添加酸以将粒子状硅石的分散体的pH降低至2~4由此将分散体的 ζ 电势的量值降至小于30mV例如低于约28mV(例如,对于甲酸作为去稳定剂而言, ζ 电势量值为约18mV~约6mV)来获得去稳定化的硅石。在硅石浆料中加入酸和/或盐可以有效降低分散在水中的硅石颗粒的稳定性。酸或盐的摩尔浓度通常是决定去稳定化的硅石浆料的 ζ 电势的主要因素。通常,可以使用足够量的酸或盐或这两者来将硅石浆料的 ζ 电势的量值降低至小于30mV(例如28mV或更小,优选25mV或更小),以便产生含硅石的半固态或固态连续橡胶相。

[0084] 用于使硅石分散体去稳定化的酸的量可以是用于获得小于30mV(例如28mV或更小、或25mV或更小)的在去稳定化的分散体中的 ζ 电势量值的量。酸可以是至少一种有机酸或无机酸。酸可以为或包括乙酸、甲酸、柠檬酸、磷酸、或硫酸、或者其任意组合。酸可以为或包括包含C₁-C₄烷基的酸。酸可以为或包括分子量或重均分子量低于200(例如低于100MW、或低于75MW、或约25MW~约100MW)的酸。酸的量可以变化并取决于正在去稳定化的硅石分散体。酸的量可以为,例如,约0.8wt%~约7.5wt%,诸如约1.5wt%~约7.5wt%或更高(基于包含硅石分散体的流体的总重量)。如果酸是唯一使用的去稳定剂,则酸的量可以是这样的量,其使硅石分散体的pH降低至少2个pH单位、或降至至少5或更低的pH、或所使用的一种或多种酸的pKa范围,以便降低颗粒之间的电荷相互作用。

[0085] 通过用包含一种或多种盐的去稳定剂处理硅石分散体来将浆料的 ζ 电势改变至上述范围,可获得去稳定化的分散体。所述盐可以为或包括至少一种金属盐(例如,来自第1、2或13族的金属)。所述盐可以为或包括钙盐、镁盐、或铝盐。示例性的抗衡离子包括硝酸根、乙酸根、硫酸根、卤素离子,例如氯根、溴根、碘根等。盐的量可为,例如,约0.2wt%~约2wt%或更高,例如,约0.5或1wt%~约1.6wt%(基于包含硅石的去稳定化的分散体的流体的重量)。

[0086] 至少一种盐和/或至少一种酸的组合可用于使硅石的分散体去稳定化。

[0087] 当通过添加至少一种盐来获得硅石的去稳定化的分散体时,硅石的去稳定化的分散体中的盐浓度可以为约10mM~约160mM、或者高于或低于该范围的其它量。

[0088] 当通过添加至少一种酸来获得硅石的去稳定化的分散体时,该去稳定化的分散体中的酸浓度可以为约200mM~约1000mM(例如,约340mM~约1000mM)、或者高于或低于该范围的其它量。

[0089] 去稳定化的硅石分散体可以用硅石颗粒制成,该硅石颗粒被处理以包含适量的携带正电荷的表面官能团,从而使硅石表面上的净电荷被充分减少以降低分散体的 ζ 电势的量值至低于30mV。由于这样的表面处理,硅石表面上的净电荷可以是正的,而不是负的。带正电荷的官能团可通过化学连接或物理吸附而引入至硅石表面。例如,硅石表面可以在制备硅石分散体之前或之后用N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N,N-三甲基氯化铵处理。也可以在硅石表面上吸附阳离子型涂布剂,例如,含胺的分子和碱性氨基酸。据推测,硅石颗粒表面上的净正电荷可以通过杂凝聚来增强包含带负电荷的橡胶颗粒的胶乳的凝聚。

[0090] 关于含有至少一种弹性体胶乳的“第二流体”,该流体可含有一种或多种弹性体胶乳。弹性体胶乳可以被认为是橡胶的稳定的胶体分散体,并且可以含有,例如,基于胶乳的总重量的约10wt%~约70wt%的橡胶。例如,橡胶可以分散在流体(例如水或其它水性流体)中。该流体的水性物含量(或水含量)可以为40wt%或更高,例如,50wt%或更高、或60wt%或更高、或70wt%或更高,例如约40wt%~90wt%,基于该包含至少一种弹性体胶乳的流体的重量。合适的弹性体胶乳包括天然和合成弹性体胶乳和胶乳共混物。例如,弹性体胶乳可以通过聚合已经用表面活性剂乳化的单体如苯乙烯来合成制备。胶乳应适合所选的湿法母料工艺和最终橡胶制品的预期目的或应用。以下将在本领域技术人员的能力范围内:考虑到本公开的益处,选择适合的弹性体胶乳或适合的弹性体胶乳共混物以用于本文公开的方法和装置中。

[0091] 弹性体胶乳可以为或包括天然橡胶,例如天然橡胶的乳液。示例性的天然橡胶胶乳包括,但不限于,新鲜胶乳、胶乳浓缩物(例如,通过蒸发、离心或乳化产生)、胶清(例如,通过离心在产生胶乳浓缩物后剩余的上清液)以及这些中的任何两种或更多种以任何比例的共混物。天然橡胶胶乳典型地用氨处理以对其进行保护,并且,经处理的胶乳的pH典型地在9~11的范围内。天然橡胶胶乳的氨含量可以调节,并且可以降低,例如,通过使氮气鼓泡穿过或通过胶乳。典型地,胶乳供应商通过添加磷酸二铵来使胶乳去除淤渣。它们也可以通过添加月桂酸铵来使胶乳稳定。天然橡胶胶乳可被稀释至所需的干橡胶含量(DRC)。因此,本文可以使用的胶乳可以是经除渣的胶乳。也可以包括辅助防腐剂,二硫化四甲基秋兰姆和氧化锌的混合物(TZ溶液)。胶乳应适合所选的湿法母料工艺和最终橡胶制品的预期目的或应用。胶乳典型地被提供在水性载液(例如水)中。含水载液的量可以变化,例如约30wt%~约90wt%,基于流体的重量。水性载液的量可变化,且例如为约30wt%~约90wt%(基于流体的重量)。换句话说,这样的天然橡胶胶乳可包含或者可被调整为包含,例如,约10wt%~约70wt%的橡胶。鉴于本公开的益处以及行业中普遍公认的选择标准的知识,选择合适的胶乳或胶乳的共混物将完全在本领域技术人员的能力范围内。

[0092] 天然橡胶胶乳也可能以一些方式进行化学改性。例如,它可被处理,从而,以化学或酶的方式来改性或还原各种非橡胶组分,或者,橡胶分子本身可用各种单体或其它化学基团例如氯进行改性。经环氧化的天然橡胶胶乳可为特别有益的,因为经环氧化的橡胶被认为与硅石表面相互作用(Martin等,Rubber Chemistry and Technology,2015年5月,doi:10.5254/rct15.85940)。对天然橡胶胶乳进行化学改性的示例性方法描述在如下中:

欧洲专利公开No.1489102、1816144和1834980；日本专利公开No.2006152211、2006152212、2006169483、2006183036、2006213878、2006213879、2007154089和2007154095；英国专利No.GB2113692；美国专利No.6,841,606和7,312,271；以及美国专利公开No.2005-0148723。也可以使用本领域技术人员已知的其它方法。

[0093] 其它示例性弹性体包括,但不限于:橡胶;1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二烷基-1,3-丁二烯(其中,烷基可以是甲基、乙基、丙基等)、丙烯腈、乙烯、丙烯等的聚合物(例如均聚物、共聚物和/或三元共聚物)。通过差示扫描量热法(DSC)测量,弹性体可具有约-120℃~约0℃的玻璃化转变温度(T_g)。实例包括,但不限于,苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),天然橡胶及其衍生物如氯化橡胶,聚丁二烯,聚异戊二烯,聚(苯乙烯-共-丁二烯)以及它们中任一者的经油增量的衍生物。也可使用前述物质的任何共混物。胶乳可以在水性载液中。特别合适的合成橡胶包括:苯乙烯和丁二烯的共聚物,其包含约10wt%~约70wt%的苯乙烯和约90~约30wt%的丁二烯,例如,19份苯乙烯和81份丁二烯的共聚物、30份苯乙烯和70份丁二烯的共聚物、43份苯乙烯和57份丁二烯的共聚物、及50份苯乙烯和50份丁二烯的共聚物;共轭二烯如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯等的聚合物和共聚物,以及这样的共轭二烯与能够与之共聚的含烯属基团的单体(如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、丙烯腈、2-乙基吡啶、5-甲基-2-乙基吡啶、5-乙基-2-乙基吡啶、2-甲基-5-乙基吡啶、经烯丙基取代的丙烯酸酯、乙烯基酮、甲基异丙烯基酮、甲基乙烯基醚、 α -亚甲基羧酸以及其酯和酰胺如丙烯酸和二烷基丙烯酸酰胺)的共聚物。乙烯和其它高 α 烯烃如丙烯、1-丁烯和1-戊烯的共聚物也在此适用。也可以使用两种或更多种弹性体胶乳的共混物,包括合成和天然橡胶胶乳的共混物或者具有两种或更多种合成或天然橡胶。

[0094] 除了弹性体和填料以及偶联剂之外,橡胶组合物还可含有各种加工助剂、增量油、抗降解剂、抗氧化剂和/或其它添加剂。

[0095] 弹性体复合物中所存在的硅石的量(单位为份/100橡胶、或phr)可为约15phr~约180phr、约20phr~约150phr、约25phr~约80phr、约35phr~约115phr、约35phr~约100phr、约40phr~约100phr、约40phr~约90phr、约40phr~约80phr、约29phr~约175phr、约40phr~约110phr、约50phr~约175phr、约60phr~约175phr等。经硅石增强的弹性体复合物可任选地包括少量炭黑以用于颜色、导电性和/或UV稳定性和/或用于其它目的。弹性体复合物中所含的炭黑的少的量可为,例如,约0.1wt%~约10wt%,基于弹性体复合物中所存在的全部颗粒的重量。可以使用任何等级或类型的炭黑,例如,增强或半增强轮胎级炉法炭黑等。作为实例,如果添加炭黑或其它填料并形成弹性体复合物的一部分,则可以添加炭黑或其它填料,例如,使用三通道混合区。一个实例示于图1(c)中。使用这样的装置,可以将炭黑或其它填料与硅石浆料同时加入,以便在弹性体复合物中提供增强颗粒的共混物。在使用前,炭黑可分散在水性浆料中。

[0096] 在生产弹性体复合物的任何方法中,在形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相之后,所述方法还可以包括一个或多个以下步骤:

[0097] --一个或多个存储步骤或进一步的凝固或凝聚步骤以便产生进一步的弹性;

[0098] --一个或多个脱水步骤可用于使复合物脱水以获得经脱水的复合物;

[0099] --一个或多个挤出步骤;

[0100] --一个或多个压延步骤;

- [0101] 一个或多个研磨步骤以获得经研磨的复合物；
- [0102] 一个或多个造粒步骤；
- [0103] 一个或多个打包步骤以获得经打包的产物或混合物；
- [0104] 经打包的混合物或产物可被分开以形成经造粒的混合物；
- [0105] 一个或多个混合或配混步骤以获得经配混的复合物。
- [0106] 作为进一步的实例，在形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相之后，可以发生如下顺序的步骤，并且每个步骤可以重复任意次数（具有相同或不同的设置）：
- [0107] 一个或多个存储步骤或进一步的凝聚步骤以产生进一步的弹性
- [0108] 使复合物（例如，离开反应区的弹性体复合物）脱水以获得经脱水的复合物；
- [0109] 对经脱水的复合物进行混合或配混以获得经配混的混合物；
- [0110] 研磨该经配混的混合物以获得经研磨的混合物（例如，辊磨）；
- [0111] 对该经研磨的混合物进行造粒或混合；
- [0112] 任选地，在造粒或混合后，对混合物进行打包以获得经打包的混合物；
- [0113] 任选地，分开该经打包的混合物并进行混合。
- [0114] 在任何实施方案中，偶联剂可以在任何步骤中（或在多个步骤或位置中）引入，只要偶联剂有机会变得分散在弹性体复合物中。作为实例，在将浆料供给至湿法母料反应区之前，可使一种或多种偶联剂（例如硅烷偶联剂）与硅石浆料（例如，沉淀硅石浆料）反应。例如，美国专利No.8,357,733（通过引用将其全部内容并入本文）中所述的方法可以在本发明的方法中实施。另一个实例是在凝聚后将一种或多种偶联剂（例如硅烷偶联剂）添加到含硅石的固态或半固态连续橡胶相中，例如，在任何下游的脱水或塑炼步骤之前和/或期间且优选具有足够的热量存在以增强硅石与偶联剂的反应。另一个实例可为通过反应区中的第三个入口添加一种或多种偶联剂，如图1(c)中所示的。该选择可通过pH调节来获得优化，使得硅石浆料的pH足够高以使偶联剂在与弹性体胶乳混合的同时与硅石（例如，经盐去稳定化的硅石）快速地反应。
- [0115] 仅作为一个实例，离开反应区或反应区域的含硅石的固态或半固态连续橡胶相可通过合适的装置（例如带或传送带）转移到脱水挤出机中。合适的脱水挤出机是公知的且可从例如French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA) 商购获得。可选择地，或者此外，含硅石的固态或半固态连续橡胶相可例如在金属板之间进行压缩，以排出水性流体相的至少一部分，例如，排出水性流体直至这样的材料的水含量低于40wt%。
- [0116] 通常，后处理步骤可包括压缩弹性体复合物以除去约1wt%~约15wt%或更高的水性流体相（基于弹性体复合物的总重量）。脱水挤出机可使得硅石弹性体复合物从例如大致约40%~约95%的水含量达到大致约5%~约60%的水含量（例如，约5%~约10%的水含量、约10%~约20%的水含量、约15%~约30%的水含量、或约30%~约50%的水含量），其中，所有的wt%都基于复合物的总重量。脱水挤出机可用于将硅石弹性体复合物的水含量降至约35wt%或其它量。最佳的水含量可随着所用的弹性体、填料的量和/或类型、以及用于脱水产品的塑炼的设备而发生变化。可以将弹性体复合物脱水至所需的水含量，然后，将所得的脱水产物进一步塑炼，同时干燥至所需的水分水平（例如，约0.5%~约10%，诸如约0.5%~约1%、约1%~约3%、约3%~约5%、或约5%~约10%，优选低于1%，所有的wt%都基于产物的总重量）。赋予材料的机械能可以提供橡胶性能的改善。例如，脱水产物

可以用连续混合机、密炼机、双螺杆挤出机、单螺杆挤出机或辊磨机中的一种或多种进行机械加工。该任选的混合步骤可以具有这样的能力：塑炼混合物和/或产生表面区域或暴露表面，这可以允许去除可能存在于混合物中的水（至少其一部分）。适合的塑炼设备是公知的且可商购获得，包括，例如，来自Farrel Corporation of Ansonia, CT, USA的Unimix Continuous Mixer和MVX（混合、通风、挤出）机、来自Pomini, Inc.的长型连续混合机、Pomini Continuous Mixer、双转子同向旋转啮合挤出机、双转子反向旋转非啮合挤出机、Banbury混合机、Brabender混合机、啮合式密炼机、捏和式密炼机、连续配混挤出机、Kobe Steel, Ltd.生产的双轴混炼挤出机、和Kobe Continuous Mixer。替代性的塑炼装置对于本领域技术人员来说是熟悉的并且是可以使用的。

[0117] 当经脱水的产物在所需的装置中进行处理时，该装置将能量赋予材料。不受限于任何具体理论，据信，在机械塑炼期间产生的摩擦对经脱水的产物进行加热。该热量中的一些通过加热和汽化经脱水的产物中的水分而消耗。一部分水也可以通过与加热并行地挤压材料来得以移除。温度应该足够高，以迅速地将水蒸发成释放至大气和/或从装置移出的蒸汽，但不能太高以致于使橡胶烧焦。经脱水的产物可以达到约130°C~约180°C的温度，例如约140°C~约160°C，当在塑炼之前或期间加入偶联剂时尤其如此。偶联剂可以含有少量的硫，且温度应保持在足够低的水平以防止塑炼期间橡胶交联。

[0118] 作为选择，添加剂可以在机械混合机中与经脱水的产物组合。具体地说，可以向机械混合机中加入添加剂，例如，填料（其可以与混合机中使用的填料相同或不同；示例性的填料包括硅石、炭黑和/或氧化锌）、其它弹性体、其它或额外的母料、抗氧化剂、偶联剂、增塑剂、加工助剂（例如，硬脂酸，其也可用作固化剂、液态聚合物、油、蜡等）、树脂、阻燃剂、增量油、和/或润滑剂、以及它们的任何混合物。额外的弹性体可以与经脱水的产物组合以产生弹性体共混物。合适的弹性体包括在上述混合过程中以胶乳形式使用的任何弹性体以及未以胶乳形式获得的弹性体如EPDM，并且可以与含硅石的弹性体复合物中的弹性体相同或不同。示例性的弹性体包括，但不限于：橡胶；1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二烷基-1,3-丁二烯（其中烷基可以是甲基、乙基、丙基等）、丙烯腈、乙烯、丙烯等的聚合物（例如均聚物、共聚物和/或三元共聚物）。生产母料共混物的方法公开于共同拥有的美国专利No. 7,105,595、6,365,663和6,075,084以及PCT公开W02014/189826中。抗氧化剂（降解抑制剂的实例）可以是胺型抗氧化剂、酚型抗氧化剂、咪唑型抗氧化剂、氨基甲酸酯的金属盐、对苯二胺和/或二氢三甲基喹啉、聚合的奎宁抗氧化剂、和/或蜡和/或用于弹性体制配物中的其它抗氧化剂。具体的实例包括，但不限于，N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺（6-PPD，例如，得自Sumitomo Chemical Co., Ltd.的ANTIGENE 6C和得自Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.的NOCLAC 6C）、来自Seiko Chemical Co., Ltd.的“Ozonon”6C、聚合的1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉（TMQ，例如得自R.T.Vanderbilt的Agerite Resin D）、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（作为来自Vanderbilt Chemicals LLC的Vanox PC提供）、丁基羟基甲苯（BHT）和丁基羟基茴香醚（BHA）等。其它代表性的抗氧化剂可以是，例如，二苯基-对-苯二胺以及例如在The Vanderbilt Rubber Handbook (1978) 的第344-346页中公开的其它那些。

[0119] 本发明的另一改进是涉及利用本发明的方法通过生产如本文详述的硅石弹性体复合物来制造橡胶配混料的选择。然后，硅石弹性体复合物可与如本文所述的其它组分共

混以形成橡胶配混料。该“其它组分”可以包含至少一种抗氧化剂,并且优选地,该抗氧化剂与抗氧化剂N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(“6-PPD”)相比对硅石的亲合性较低。这样的抗氧化剂的实例是聚合的2,2,4-三甲基1-1,2-二氢喹啉。这样的抗氧化剂的总的类别是喹啉型或单酚型。商购的实例包括Vanderbilt的Ageritie Resin D粒料、或者Vanderbilt的Vanox PC。通过这样的选择(即,对于硅石具有较低的亲合性的抗氧化剂),这可以避免抗氧化剂在硅石表面上的快速吸附,留下足够的抗氧化剂以保护周围的橡胶免于氧化。而且,通过将较少的抗氧化剂吸附到硅石表面上,硅石对存在的任何偶联剂具有更高的反应性,导致硅石与橡胶的更好的偶联。因此,在本发明的方法中使用这种类型的抗氧化剂,可以增强硅石的硅烷化和/或结合橡胶的形成,或者,可以减少或避免其抑制作用。

[0120] 通常,如果在制造橡胶配混料时加入抗氧化剂,则抗氧化剂与任何“其它组分”的加入顺序并不关键。可以使用超过一种类型的抗氧化剂,和/或,可以在该方法的一个或多个阶段加入一种或多种抗氧化剂以制造橡胶配混料,包括在橡胶形成之前的任何一个或多个阶段和/或图2中所示的任何阶段或步骤。

[0121] 偶联剂可以为或包括一种或多种硅烷偶联剂、一种或多种锆酸酯偶联剂、一种或多种钛酸酯偶联剂、一种或多种硝基偶联剂、或其任何组合。偶联剂可以为或包括双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷(例如,来自Evonik Industries的Si 69、来自Struktol Company的Struktol SCA98)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫烷(例如,来自Evonik Industries的Si 75和Si 266、来自Struktol Company的Struktol SCA985)、3-氰硫基丙基-三乙氧基硅烷(例如,来自Evonik Industries的Si 264)、 γ -巯基丙基-三甲氧基硅烷(例如,来自Evonik Industries的VP Si 163、来自Struktol Company的Struktol SCA989)、 γ -巯基丙基-三乙氧基硅烷(例如,来自Evonik Industries的VP Si 263)、锆二新烷醇酯基二(3-巯基)丙酸酯基-0(zirconium dineoalkanolatodi(3-mercapto)propionato-0)、N,N'-双(2-甲基-2-硝基丙基)-1,6-二氨基己烷、S-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)辛硫醇酯(S-(3-(triethoxysilyl)propyl)octanethioate)(例如,来自Momentive,Friendly,WV的NXT偶联剂)、和/或化学上相似或具有一个或多个相同化学基团的偶联剂。偶联剂的其它具体实例的商品名,包括,但不限于,来自Evonik Industries的VP Si 363。应认识到,可将弹性体、添加剂以及额外的母料的任何组合添加至例如在配混机中的经脱水的产物中。

[0122] 作为选择,经脱水的产物可以使用密炼机如Banbury或Brabender混合机进行塑炼。可首先使经脱水的产物达到约3wt%~约40wt%(例如,约5wt%~约20wt%、或约20wt%~约30wt%)的水分含量。该水分含量可以通过如下实现:脱水至所需的水平;或者,作为第一步骤,将经脱水的产物的碎屑脱水至中等的水分含量,然后,通过加热所得的经脱水的产物、或通过使水在室温下从经脱水的产物蒸发、或通过本领域技术人员熟悉的其它方法来进一步降低水分含量。经脱水的产物可以在密炼机中塑炼,直至达到所需的水分水平或机械能输入。经脱水的产物可被塑炼直至达到预定的温度,使其冷却,然后,一次或多次地放回密炼机中,以便赋予材料额外的能量。温度的实例包括约140°C~约180°C,例如,约145°C~约160°C、或约150°C~约155°C。经脱水的产物可以在密炼机中的每次塑炼后在辊磨机中进行压片。可选择地,或者此外,已经在Banbury或Brabender混合机中进行塑炼的经脱水的产物可在开炼机中进一步塑炼。

[0123] 作为选择,经塑炼的产物可在开炼机上进一步加工。经塑炼的产物可作为挤出物的长度从连续配混机中排出,并可在进入开炼机前切成较小的长度。经塑炼的产物可以任选地通过输送机输送到开炼机。输送机可以是输送带、导管、管道、或者用于将来自连续配混机的经塑炼的产物输送到开炼机的其它合适的装置。开炼机可以包括一对辊子,其可以任选地被加热或冷却以提供增强的开炼机操作性。开炼机的其它操作参数可以包括辊之间的间隙距离、堆积高度(即,辊之间的间隙中以及辊顶上的材料的蓄积)、以及每个辊的速度。每个辊的速度和用于冷却每个辊的流体的温度可以独立地针对每个辊进行控制。所述间隙距离可为约3mm~约10mm、或约6mm~约8mm。辊速可为约15rpm~约70rpm,并且辊可以相对于磨机的入口侧地朝向彼此滚动。摩擦比(收集辊(例如,其上收集经塑炼的产物的辊)的速度与后辊的速度的比值)可以为约0.9~约1.1。用于使辊冷却的流体可为约35℃~约90℃,例如,约45℃~约60℃、约55℃~约75℃、或约70℃~约80℃。除了控制开炼机的操作以提供所需的塑炼水平和使经塑炼的产物干燥以外,还期望开炼机的输出物应该作为光滑的片材收集在收集辊上。不受限于任何具体理论,认为,较冷的辊温有助于实现该目标。开炼机可将经塑炼的产物的温度降至大致约110℃~约140℃。经塑炼的产物在磨机中的停留时间可以部分地由辊速、间隙距离以及所需的塑炼和干燥的量来确定,并且,对于已经经过塑炼的材料,例如,在双转子连续混合机中,停留时间可为约10分钟~约20分钟。

[0124] 本领域技术人员将认识到,可以采用设备的不同组合来向根据各种实施方案制造的含硅石的固态连续橡胶相提供塑炼和干燥。取决于所使用的设备,在不同于上述条件的条件下对它们进行操作以赋予材料不同的工作量和干燥可为合乎期望的。此外,采用串联的超过一种的特定类型的设备(例如开炼机或密炼机)或使经塑炼的产物通过给定的设备超过一次可为合乎期望的。例如,经塑炼的产物可以通过开炼机两次或三次或更多次,或者,通过两个或三个或更多个串联的开炼机。在后一种情况下,在不同的操作条件(例如速度、温度、不同(例如较高)的能量输入等)下操作各开炼机可为合乎期望的。经塑炼的产物可在密炼机中进行塑炼后通过一个、两个、或三个开炼机。

[0125] 弹性体复合物可用于生产弹性体或包含橡胶的制品。作为选择,弹性体复合物可被用于以下物品中或者被生产以用于以下物品中:轮胎的不同部分,例如,轮胎、轮胎胎面、轮胎侧壁、用于轮胎的衬线包层、和用于翻新轮胎的缓冲胶。可选择地,或者此外,弹性体复合物可用于:软管、密封物、衬垫、防振制品、履带、履带垫(用于诸如推土机等轨道推进设备)、发动机支架、地震稳定器、采矿设备如筛网、采矿设备衬里、传送带、溜槽衬里、淤浆泵衬里、泥浆泵部件如叶轮、阀座、阀体、活塞毂、活塞杆、柱塞、用于各种应用(如混合浆料)的叶轮和淤浆泵叶轮、碾碎磨机的衬垫、旋风分离器和旋液分离器、膨胀接头、水上设备如泵(例如泥浆泵和舷外马达泵)的衬里、软管(例如清淤软管和舷外马达软管)、以及其它水上设备、用于水上、石油、航空以及其它应用的轴封、螺旋桨轴、用于输送例如油砂和/或沥青砂的管道的衬里、以及其中需要耐磨性和/或增强的动态性能的其他应用。经硫化的弹性体复合物可用于其中需要耐磨性和/或增强的动态性能的辊、凸轮、轴、管道、车辆用胎面衬套、或其它应用中。

[0126] 传统的配混技术可以用于根据所需的用途将硫化试剂和本领域已知的其它添加剂(包括前面讨论的与经脱水的产物相关的添加剂)与经干燥的弹性体复合物组合起来。

[0127] 本发明进一步涉及通过本发明在此描述的任何一种或多种方法形成的弹性体复

合物。

[0128] 除非另外指明,否则本文中以百分比形式描述的所有的材料比例都是以wt%计。

[0129] 通过以下实施例将进一步阐明本发明,这些实施例本质上仅是示例性的。

[0130] 硅石实施例

[0131] 硅石实施例1

[0132] 将以下材料放入配有螺旋桨式搅拌系统和双夹套加热器的不锈钢反应器中:(i) 660升水,(ii) 11.8kg的 Na_2SO_4 (电解质),(iii) 323升的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为3.45:1且20℃时的密度为1,230的含水硅酸钠。

[0133] 沉降物(或容器底部)中的 SiO_2 浓度为77g/l。将该混合物加热至82℃并保持搅拌。加入395升的20℃时密度为1.050的稀释的含水硫酸,直至反应介质中的pH值达到7.5(在其温度下测得)。在反应的第一个15分钟内,反应温度为82℃;然后,以15分钟,将其从82℃调整到95℃,并保持在95℃直到反应完成。

[0134] 然后,将总共77升的上述类型的含水硅酸钠和106升的上述类型的硫酸一起加入到反应介质中。以如下方式同时加入酸和硅酸盐:使得加入过程中的反应介质的pH恒定保持在7.5+/-0.1。当所有的硅酸盐已被引入时,稀酸的引入以310l/h的流动速率持续5分钟。额外的酸的引入将介质的pH值调整到5.0。在总反应时间确定为85分钟后,获得沉淀硅石的浆。借助于压滤机,对其进行过滤并清洗,以便最终收取硅石滤饼,显示出79%的灼烧失重(因此,干固体的比例为21wt%)。滤饼通过机械作用而流化。在该分解操作之后,产生具有6.3的pH的可泵送的滤饼。

[0135] 硅石实施例2

[0136] 向25升不锈钢反应器中引入总共10升的净化水。使溶液达到80℃。整个反应在该温度下进行。在搅拌(350rpm,螺旋桨式搅拌)下,引入80g/l硫酸直至pH值达到4。

[0137] 在35分钟内同时向反应器中引入浓度为230g/l、流速为76g/min的硅酸钠(重量比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 等于3.52)的溶液和浓度等于80g/l、调节流动速率以保持反应介质的pH值为4的硫酸。30分钟后,搅拌速度达到450rpm。

[0138] 在同时添加的35分钟结束时,停止酸的引入,只要pH未达到等于9的值即可。然后停止硅酸盐的流动。随后在pH 9下熟化15分钟。熟化结束时,搅拌速率达到350rpm。然后通过加入硫酸使pH值达到8。另一同时添加进行40分钟,硅酸钠的流动速率为76克/分钟(与第一次同时添加时相同的硅酸钠)和调节浓度等于80克/升的硫酸的流动速率以保持反应介质的pH值为8。

[0139] 在同时添加后,通过加入80g/l硫酸使反应介质达到4的pH值。介质在pH 4下成熟10分钟。在熟化的第3分钟加入1%的250ml絮凝剂FA 10(摩尔质量等于 5×10^6 g的聚氧乙烯;BASF-Wyandotte Corporation)。过滤浆料并真空洗涤(16.7%的干提取物)。稀释后(13%的干提取物),所得的滤饼机械碎裂。

[0140] 硅石实施例3

[0141] 在样品3-1中,将总量为43.5m³的热水引入到桶中,并搅拌一定量的市售钠水玻璃(重量模量3.42,密度1.348)以产生8.5的pH。在保持沉淀温度为88℃和pH值为8.5的情况下,16,8立方米的相同的水玻璃和硫酸(96%)同时从桶的相对两侧的进口在150分钟内添加。

[0142] 达到100克/升的固体物含量。然后加入另外的硫酸直至达到<5的pH值。固体物在压机中分离并洗涤。

[0143] 对于样品3-2重复相同的程序,除了在初始沉淀批次和沉淀过程中保持pH值9.0。在135分钟后,沉淀悬浮液中的固体物含量达到98克/升。

[0144] 对样品3-3重复与样品3-2相同的程序,不同之处在于沉淀时间缩短至76分钟并且沉淀温度降低至80°C。在这段时间后,在沉淀悬浮液中达到100g/l的固体物含量。

[0145] 硅石实施例4

[0146] 为了制备用偶联剂预处理的硅石浆料,通过将4g异丙醇、2.36g二-(3-三甲氧基甲基烷基丙基)二硫化物(TMSPD)和0.7克乙酸装入容器中来制备硅烷的水性溶液,所述TMSPD使用美国专利5,440,064的过程制备且其基本上不含缩合产物(稍后要加入6.0wt%的硅石)。然后在室温下剧烈搅拌混合物,同时缓慢加入96克水。然后将混合物再搅拌15分钟直至溶液清澈。

[0147] 在装有搅拌器的单独容器中加入196克根据硅石实施例1制成的硅石滤饼(固体含量为20%,其余为水)和331克水。然后将混合物搅拌15分钟以确保滤饼完全分散。然后加入硅烷水溶液并再搅拌30分钟。使用25%的NaOH溶液,混合物的pH增加到7.5。然后将混合物加热至约70°C、4小时,同时连续混合。将产物过滤并且收集含有约20重量%固体和约80%水性介质的经硅烷化的硅石材料。

[0148] 硅石实施例5

[0149] 为了制备含有约2重量%硅石的硅石溶胶,在柱中通过用H₂SO₄洗脱离子交换树脂(Lewatit Monoplus 108;Lanxess Deutschland GmbH,Leverkusen,Germany)直到洗脱液的pH低于2来活化该离子交换树脂。然后将离子水通过树脂对其进行中和,直到洗脱液的离子电导率为5μS/cm。

[0150] 在装有搅拌器和冷却装置的2L容器中,将1L湿的离子交换树脂和225g去离子水冷却至6°C并剧烈搅拌。然后通过用去离子水稀释市售的钠水玻璃溶液(来自Woellner GmbH,Ludwigshafen,Germany的37/38碱金属硅酸盐)制备具有4.875wt%SiO₂的550g钠水玻璃溶液。该溶液通过蠕动泵以23ml/min的添加速率添加到容器中。温度保持在12°C以下。当完成钠水玻璃添加时,将混合物在低于12°C的情况下搅拌15分钟。将液相从树脂中倾出并经由布氏漏斗通过过滤器(Whatmann,0.7μm)。将溶胶收集在5L洗涤瓶中并进行表征。获得总共744.5g固含量为2.21wt%(密度@20°C=1.0116kg/L,pH=3.2)的硅石溶胶。用去离子水将SiO₂含量调节至1.94wt%,所得的溶胶立即用于涂布炭黑。

[0151] 对于涂布步骤,通过在25,000rpm下剪切混合5分钟,将25.0g蓬松炭黑(N115 ASTM级;I₂No=147mg/g;Cabot Corporation,Boston,MA)分散在1250g去离子水中,产生含有2wt%炭黑的分散体。将所得的分散体转移到装有恒温器和搅拌器的夹套玻璃容器(2L)中。监测温度和pH值。开始搅拌并将浆料加热至80°C。

[0152] 为了在批料中得到0.35的最终SiO₂/CB比率,通过蠕动泵以15g/min的添加速率添加451.9g硅石溶胶(1.94%SiO₂,密度@20°C=1.0099kg/L)。控制pH并在80°C搅拌分散体5分钟。然后通过真空过滤将涂布的炭黑从液相中分离出来。滤液的特征在于pH=4.1,密度@20°C:998.6kg/L;0.1wt%SiO₂,且电导率:48.5μS/cm。

[0153] 为了除去任何残留的硅石,将固体产物重新分散到80°C的去离子水中并过滤,直

到洗涤水的电导率接近去离子水。获得总计168.8g的固体滤饼,其由19.7%SiO₂和炭黑和约80%水组成。(硅石含量通过在马弗炉中在600℃下灰化经涂布的炭黑5小时来测定)。产品中的SiO₂/CB比率被确定为0.35,并且该产品以总产品重量计含有25wt%的硅石。

[0154] 从硅石实施例1-5中获得的湿滤饼用水调节至固体含量为10-25%硅石,并用机械搅拌器重新浆化。任选地,将所得硅石浆料研磨以使浆料流化,减少硅石颗粒聚集,控制硅石粒度分布,和/或降低硅石浆料的粘度。此时硅石材料可作为液体浆料泵送。硅石浆料的任何碾碎或其他机械处理都可以通过以下来实现:使以下母料实施例中描述的技术适应于根据前面硅石实施例1-5制成的从未经过干燥的硅石浆料。同样地,通过以下母料实施例中描述的技术,可将根据硅石实施例1-5制造的从未经过干燥的硅石浆料调整至目标固体物含量、离子浓度、pH和去稳定化程度。将重新浆化的沉淀硅石泵入连续反应器的反应区,如本文和图中所述的。使用以下母料实施例(如实例4)中所述的方法来形成包含未经过干燥的硅石颗粒的硅石弹性体复合物。由于硅石颗粒在干燥前被胶乳中的橡胶分子吞没,因此,相对于使用干硅石生产材料的湿法母料工艺而言,颗粒压实和硅石-硅石结合可能大大降低或呈现出不显著。本文描述的工艺利用从未经过干燥的硅石产生具有优异硅石分散体水平的硅石弹性体复合物,在宏观和微观分散体水平上均是如此。在硅石弹性体复合物的配混和硫化后,优异的硅石分散体导致磨损、磨蚀等机械性质的提高。

[0155] 母料实施例

[0156] 在这些实施例中,“新鲜胶乳”是干橡胶含量约为30wt%的新鲜胶乳(Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia)。“胶乳浓缩物”是使用纯水或具有0.6wt%~0.7wt%氨的水稀释约50%达到约30wt%干橡胶含量的胶乳浓缩物(高氨等级,来自Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia,或来自Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio)。除非在这些母料实施例中另有说明,否则“硅石”是ZEOSIL® Z1165 MP沉淀硅石,其来自Solvay USA Inc., Cranbury, NJ(以前的Rhodia)。然而,对于下面的每个母料实施例,可以将通过上述硅石实施例1-5的方法制备的从未经过干燥的硅石浆料调整至具有相同效果的这样的母料实施例的第一流体的参数并对其进行替代。

[0157] 热重分析。根据ISO 6231方法,通过热重分析(TGA)测定实际硅石加载量水平。

[0158] 产物的水含量。将测试材料切成毫米大小的片并装入湿度天平(例如MB35型和MB45型;Ohaus Corporation, Parsippany NJ)中进行测量。在130℃下测量水含量20分钟至30分钟,直到测试样品达到恒定的重量。

[0159] 浆料ζ电势。在这些实施例中,使用来自Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Florida USA的ZetaProbe Analyzer™测量粒子浆料的ζ电势。采用多频电声学技术,ZetaProbe在高达60体积%的颗粒浓度下直接测量ζ电势。该仪器首先使用Colloidal Dynamics提供的KSiW校准流体(2.5mS/cm)进行校准。然后,将40g样品置于具有搅拌棒的30mL Teflon杯(部件号A80031)中,并将该杯以250rpm的搅拌速度置于搅拌基座(部件号A80051)上。使用浸渍探针173以单点模式进行测量,在环境温度(约25℃)下进行5点运行。使用由Colloidal Dynamics提供的ZP版的2.14c Polar™软件分析数据。根据颗粒上电荷的极性,ζ电势值可以是负值或正值。ζ电势的“量值”是指绝对值(例如,-35mV的ζ电势值比-20mV的ζ电势值高)。ζ电势的量值反映分散体中的类似带电颗粒之间的静电排斥程度。ζ电势的量值越高,分散体中的颗粒越稳定。对如下所述制备的粒子状硅石浆料进行ζ电势测

量。称重干燥的硅石,并且,使用5加仑桶和具有笼罩式搅拌器的高剪切顶置式实验室混合机(Silverson Model AX3,Silverson Machines,Inc.,East Longmeadow,MA;在5200-5400rpm下操作30分钟至45分钟)与去离子水进行组合。一旦硅石大致分散在水中并能够泵送,则硅石浆料通过蠕动泵(Masterflex 7592-20系统-驱动和控制器,使用I/P 73管的77601-10泵;Cole-Palmer,Vernon Hills,IL)转移至位于运行罐(30加仑的凸形底部开口容器)中的具有在线高剪切转子-定子混合机(位于蠕动泵之后的Silverson Model 150LB,以60Hz运行)的混合回路中并进行研磨,从而进一步分解硅石团聚体和剩余的硅石颗粒。然后,该运行罐中的浆料在2L/min下使用相同的蠕动泵通过混合回路循环一段时间,该时间足以使周转量至少为总浆料体积的5-7倍(>45分钟)以确保任何硅石团聚体都经过适当的研磨和分布。在运行罐中使用具有以约60rpm旋转的低剪切锚式叶片的顶置式混合机(Ika Eurostar power control visc-P7;IKA-Works,Inc.,Wilmington,NC)以防止硅石颗粒的凝胶化或沉降。在碾碎后,将酸(甲酸或乙酸,试剂级,来自Sigma Aldrich,St.Louis,MO)或盐(硝酸钙、氯化钙、乙酸钙或硫酸铝,试剂级,来自Sigma Aldrich,St.Louis,MO)加入到运行罐中的浆料中。浆料中的硅石的量以及酸或盐的类型和浓度在下面的具体实施例中给出。

[0160] 示例性过程A。在下面的实施例中指出,方法使用示例性过程A进行。在工艺A中,计量干的沉淀硅石和水(经过滤以去除粒子物质的市政用水)并进行组合,然后,在转子-定子磨机中研磨以形成硅石浆料,并且,使用搅拌器和另一个转子-定子磨机,将硅石浆料在进料罐中进一步研磨。然后将硅石浆料转移到装有两个搅拌器的运行罐中。硅石浆料从运行罐通过均化器再循环并返回到运行罐中。然后将酸(甲酸或乙酸,工业级,得自Kong Long Huat Chemicals,Malaysia)或盐(硝酸钙,工业级,得自Mey Chern Chemicals,Malaysia)的溶液泵入运行罐中。通过搅拌和任选地,通过在运行罐中的循环回路,使浆料保持处于分散状态。经过适当的时间后,通过均化器将硅石浆料送入如图1a所示的封闭式反应区(13)。浆料中的硅石浓度以及酸或硝酸钙的浓度在下面的具体实施例中给出。

[0161] 胶乳用蠕动泵(在小于约40表压下)通过第二入口(11)泵入反应区(13)。胶乳流动速率调节到约300-1600kg胶乳/hr之间,以便在所得产品中获得所需的生产率和硅石加载量水平。将均化的含有酸或盐、或酸和盐的组成的浆料在压力下从均压器泵送到喷嘴(内径(ID)为0.060"-0.130") (3a) (由图1(a)中的第一入口(3)所示),使浆料作为高速射流引入反应区。当与反应区内的胶乳接触时,以25m/s~120m/s的速度流动的硅石浆料射流夹带以1m/s~11m/s流动的胶乳。在根据本发明实施方案的实施例中,硅石浆料对胶乳的冲击导致硅石颗粒与胶乳的橡胶颗粒的紧密混合,并且,橡胶发生凝聚,将硅石浆料和胶乳转化为这样的材料,其包含含有捕获在所述材料内的40~95wt%水(基于所述材料的总重量)的含硅石的固态或半固态连续橡胶相。对硅石浆料流动速率(500-1800kg/hr)或胶乳流动速率(300-1800kg/hr)或这两者进行调整,以改变在最终产品中的硅石与橡胶的比率(例如15-180phr的硅石),并达到所需的生产率。生产率(基于干物质)为200-800kg/hr。在下面的实施例中列出了在材料脱水和干燥之后的橡胶中的具体硅石含量(通过TGA分析)。

[0162] 方法A脱水。材料在大气压下以200至800kg/hr(干重)的流动速率从反应区排入脱水挤出机(French Oil Machinery Company,Piqua,OH)中。该挤出机(8.5英寸内径)配备有具有各种模孔按钮构造(die-hole buttons configuration)的模板,并且以90~123RPM的

典型转子速度、400-1300psig的模板压力和80kW~125kW的功率运行。在该挤出机中,将含硅石的橡胶压缩,并且,通过挤出机的开槽机筒排出从含硅石的橡胶中挤出的水。在挤出机的出口处获得典型地含有15-60wt%水的经脱水的产物。

[0163] 方法A干燥和冷却。将经脱水的产物投入连续配混机(Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT; 7和15号转子)中,在该连续配混机中,将其干燥、塑炼并与1-2phr抗氧化剂(例如来自Flexsys, St. Louis, MO的6PPD)和任选的硅烷偶联剂(例如NXT硅烷,得自Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8wt%硅烷,以硅石重量计)混合。FCM水夹套的温度设定为100°C,输出孔口处的FCM温度为140°C~180°C。离开FCM的经塑炼的脱水弹性体复合物的水分含量约为1wt%~5wt%。将产物在开炼机上进一步塑炼并冷却。将弹性体复合物的橡胶片直接从开炼机上切下,卷起并在空气中冷却。

[0164] 示例性过程B。在下面的实施例中指出,利用示例性过程B进行示例性方法。在方法B中,称重干燥的硅石,并且,使用5加仑桶和具有笼罩式搅拌器的高剪切顶置式实验室混合机(Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; 在5200-5400rpm下操作30分钟至45分钟)与去离子水进行组合。一旦硅石大致分散在水中并能够泵送,则硅石浆料通过蠕动泵(Masterflex 7592-20系统-驱动和控制器,使用I/P 73管的77601-10泵; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL)转移至位于运行罐(30加仑的凸形底部开口容器)中的具有在线高剪切转子-定子混合机(位于蠕动泵之后的Silverson Model 150LB, 以60Hz运行)的混合回路中并进行研磨,从而进一步分解硅石团聚体和剩余的硅石颗粒。然后,该运行罐中的浆料在2L/min下通过混合回路循环一段时间,该时间足以使周转量至少为总浆料体积的5-7倍(>45分钟)以确保任何硅石团聚体都经过适当的研磨和分散。在运行罐中使用具有以约60rpm旋转的低剪切锚式叶片的顶置式混合机(Ika Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC)以防止硅石颗粒的凝胶化或沉降。在碾碎后,将酸(甲酸或乙酸,试剂级,来自Sigma Aldrich, St. Louis, MO)或盐(硝酸钙、氯化钙、乙酸钙或硫酸铝盐,试剂级,来自Sigma Aldrich, St. Louis, MO)加入到运行罐中的浆料中。在表4中给出了用于下面的具体实施例的在浆料中的硅石量以及酸或盐的类型和浓度。

[0165] 使用蠕动泵(Masterflex 7592-20系统-驱动和控制器,使用I/P 73管的77601-10泵; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL),使胶乳泵送通过第二入口(11)并进入类似于图1(b)所示配置的反应区(13)。胶乳流动速率调整到约25kg/h~约250kg/h之间以改变弹性体复合物的硅石与橡胶的比率。

[0166] 当硅石很好地分散在水中时,通过隔膜计量泵(LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA)将浆料从运行罐泵送通过脉冲式阻尼器(以减小由于隔膜动作引起的压力波动),经由循环回路“T”连接器进入反应区或运行罐中。浆料的方向由两个气动球阀控制,一个将浆料引导至反应区,且另一个将浆料引导至运行罐。

[0167] 当准备将硅石浆料与胶乳混合时,通过关闭两个阀门,将供给通向反应区的第一入口(3)的管线加压至100psig~150psig。然后,打开将浆料引导至反应区的球阀,并且,在初始压力100psig到150psig下,将加压硅石浆料供入图1(b)所示的喷嘴(ID 0.020'~0.070") (3a)中,使浆料作为高速射流引入反应区。当与反应区内的胶乳接触时,以15m/s~80m/s的速度流动的硅石浆料的射流夹带以0.4m/s~5m/s流动的胶乳。在根据本发明实施

方案的实施例中,硅石浆料对胶乳的冲击导致硅石颗粒与胶乳的橡胶颗粒的紧密混合,并且,橡胶发生凝聚,将硅石浆料和胶乳转化为这样的弹性体复合物,其包含硅石颗粒以及捕获在含硅石的固态或半固态连续橡胶相内的40wt%~95wt%的水。对硅石浆料流动速率(40kg/hr~80kg/hr)或胶乳流动速率(25kg胶乳/hr~300kg胶乳/hr)或这两者进行调整,以改变在所得的产品中的硅石与橡胶的比率(例如15-180phr的硅石),并达到所需的连续生产率(30kg/hr~200kg/hr,基于干物质)。下面的实施例中列出了脱水和干燥后的具体的硅石和橡胶的比率(phr)内容。

[0168] 方法B脱水。

[0169] 从反应区排出的物料被收集并且夹在捕集盘内的两块铝板之间。然后将该“三明治”插入液压机的两个压板之间。当在铝板上施加2500表压时,橡胶制品内所捕获的水被挤出。如果需要,将经挤压的材料折叠成较小的块,并使用液压机重复该挤压过程,直到橡胶制品的水含量低于40wt%。

[0170] 方法B干燥和冷却。将经脱水的产物放入Brabender混合机(300cc)中进行干燥和塑炼,形成经塑炼的脱水弹性体复合物。将足够的经脱水的材料装入混合机中以覆盖转子。混合机的初始温度设定为100℃,转子速度一般为60rpm。残留在经脱水的产物中的水在混合过程中转化为蒸汽并从混合机中蒸发出来。当混合机中的材料由于蒸发而膨胀时,必要时除去任何溢出的材料。硅烷偶联剂(NXT硅烷,获自Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8wt%硅烷,基于硅石重量)和/或抗氧化剂(6-PPD, N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺, Flexsys, St. Louis, MO)在混合机温度高于140℃时被任选地加入到混合机中。当混合机的温度达到160℃时,混合机内部的材料通过在材料倾倒前改变转子速度2分钟而保持在160℃~170℃。然后,在开炼机上加工该经塑炼的脱水弹性体复合物。从磨机中取出的材料的水分含量通常低于2wt%。

[0171] 橡胶配混料的制备。

[0172] 通过方法A或方法B获得的干燥弹性体复合物根据表A中的配方和表B中概述的过程进行配混。对于在干燥过程中加入硅烷或抗氧化剂的硅石弹性体复合物,最终的配混物组成如表A中所限定。相应地调节在配混期间添加的硅烷偶联剂和/或抗氧化剂的量。

[0173] 表A

成分	phr
复合物中的 NR	100
复合物中的硅石	S
6PPD* (抗氧化剂)	2.0
硅烷 (NXT 硅烷**)	0.08 x (phr 硅石)
ZnO	4
硬脂酸	2
DPG***	1.5
Cure Rite® BBTS****	1.5
硫	1.5

[0174]

[0175] *N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对-苯二胺 (Flexsys, St. Louis, MO)

[0176] **主要活性组分: S-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)辛硫醇酯 (S-(3-(triethoxysilyl)propyl)octanethioate) (Momentive, Friendly, WV)

[0177] ***二苯胍 (Akrochem, Akron, OH)

[0178] ****N-叔丁基苯并噻唑-2-次磺酰胺 (Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH)

[0179] NR=天然橡胶

[0180] S=如所述的那样

[0181] 表B

	时间 (min)	操作
阶段 1		Brabender 混合机(300cc), 65%填充系数, 60rpm, 100°C
	0	添加橡胶-硅石复合物
	1	添加硅烷偶联剂, 如果需要的话
		在 150 °C 下开始保持 2 分钟
	2	吹扫并加入 6PPD, 而且, 在 150°C 下再混合 1 分钟
	3	吹扫
		倾倒, 160 °C
		通过辊磨机 6x
阶段 2		Brabender 混合机(300cc), 63%填充系数, 60rpm, 100°C
	0	添加阶段 1 的配混料
	1	添加氧化锌和硬脂酸
	2	吹扫
	4	倾倒, 150 °C
		通过辊磨机 6x
阶段 3		Brabender 混合机(300cc), 63%填充系数, 60rpm, 100°C
	0	添加阶段 2 的配混料、硫和促进剂
	0.5	吹扫
	1	倾倒
		使用适当的包辊来辊磨 1 分钟。移出并实施 6 次末端辊轧。减薄至所需厚度。

[0182] [0183] 在设定为150°C的热压机中实施硫化,通过常规橡胶流变仪确定硫化时间(即, T90+T90的10%,其中T90是实现90%硫化的时间)。

[0184] 橡胶/硅石配混料的性质。

[0185] 根据ASTM标准D-412测量硫化样品的拉伸性能(T300和T100、断裂伸长率、拉伸强度)。在0.01%~60%的扭转下、在10Hz和60°C下,使用动态应变扫描仪测定 $\tan\delta_{60^\circ}$ 。Tan

$\delta_{\text{最大}}$ 被看作是在该应变范围内的 $\tan\delta_{60}$ 的最大值。

[0186] 实施例1。

[0187] 如前面关于浆料 ζ 电势测试方法所述的那样制备具有27.8wt% Zeosil®1165硅石的硅石浆料。然后,用去离子水或从27.8wt%浆料的超速离心获得的上清液稀释浆料,以制备具有各种硅石浓度的一系列硅石浆料。测量各种硅石浆料的 ζ 电势,以显示浆料中的硅石浓度与浆料的 ζ 电势之间的关系。如表1所示,硅石浆料的 ζ 电势似乎取决于使用去离子水制备硅石浆料时的硅石浓度。然而,如表2所示,当使用从27.8wt%浆料的超速离心获得的上清液稀释浆料时,在不同硅石浓度下的 ζ 电势保持大致相同。

[0188] 表1使用去离子水制成的硅石浆料的 ζ 电势。

[0189] 浆料中的硅石浓度 (w/w)	6%	10%	15%	20%	22%	25%
ζ 电势 (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

[0190] 表2通过用27.8wt%硅石浆料的上清液稀释27.8wt%硅石浆料制成的硅石浆料的 ζ 电势。

[0191] 浆料中的硅石浓度 (w/w)	6%	22%
ζ 电势 (mV)	-31.5	-31.4
pH	4.86	4.79

[0192] 该结果表明,当这样的硅石浆料用去离子水稀释时, ζ 电势的量值的增加主要是由于浆料的离子强度的降低。据信,硅石浆料中的离子来自于残留的盐,所述盐存在于来自硅石颗粒制造过程的硅石中。硅石浆料的 ζ 电势的高的量值(全部超过30mV)表明:硅石在浆料中具有高的静电稳定性。

[0193] 实施例2。

[0194] 表3列出了向硅石浆料中加入不同浓度的盐或酸对这些浆料的 ζ 电势的影响。通过上述浆料 ζ 电势测试方法在去离子水中制备浆料。表3中的数据说明了硅石浆料和经去稳定化的硅石浆料的 ζ 电势对硅石浓度、盐浓度和酸浓度的依赖性。在硅石浆料中加入盐或酸可降低 ζ 电势的量,从而降低硅石浆料的稳定性。在硅石浆料中加入盐或酸降低了 ζ 电势的量值,从而降低了硅石浆料的稳定性。如表3所示, ζ 电势主要取决于浆料或去稳定化的浆料中的盐或酸的浓度,而不取决于硅石浓度。

[0195] 表3在不同浆料浓度、盐浓度和酸浓度下的浆料的 ζ 电势和硅石的不稳定性。

[0196]

浆料中的硅石浓度(wt%)	[CaCl ₂] (mM)	[乙酸] (mM)	[甲酸] (mM)	ζ (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
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

浆料中的硅石浓度(wt%)	[CaCl ₂] (mM)	[乙酸] (mM)	[甲酸] (mM)	ζ (mV)	pH
6.0	0	0	456	-11.4	2.29
22.0	10.7	0	130	-12.9	3.04
[0197] 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

[0198] ND=未测得。

[0199] 表3所示的结果说明硅石浆料和经去稳定化的硅石浆料的ζ电势对乙酸浓度和硅石浓度的依赖性。数据表明,ζ电势值比硅石浓度更依赖于酸浓度。对于甲酸,观察到ζ电势与酸浓度和硅石浓度之间的类似关系。在给定的浓度下,甲酸比乙酸降低更多的ζ电势量值。如表3所示,甲酸和氯化钙的组合对降低ζ电势量值是有效的。表3的结果表明,通过添加去稳定剂如酸或盐或酸和盐的组合,可以有效地减少浆料中的硅石颗粒的稳定性。对于硝酸钙和醋酸钙,观察到类似的结果。

[0200] 实施例3。

[0201] 在该实施例中,证实了在硅石分散体与弹性体胶乳接触之前使硅石颗粒的分散体不稳定的重要性。具体地说,使用图1中的混合装置(c)进行四个实验,该混合装置(c)装备有三个入口(3、11、14)用于将多达三个的流体引入封闭式反应区(13),使得一个流体以90度角作为高速射流以15m/s~80m/s的速度撞击其他流体(参见图1(c))。在该四个实验的三个中,如方法B中所述磨碎硅石,且任选地,如下面实施例3-A至3-D中所述的那样加入乙酸。然后将浆料或去稳定化的浆料加压至100psig至150psig,并通过入口(3)以60升/小时(L/hr)的体积流动速率进料至封闭式反应区,使得浆料或去稳定化的浆料以80m/s作为高速射流引入反应区。同时,通过蠕动泵以106L/hr的体积流动速率和1.8m/s的速度,向第二入口(11)中引入天然橡胶胶乳浓缩物(60CX12021胶乳,31wt%的干橡胶含量,来自Chemionics Corporation,Tallmadge,Ohio,用去离子水稀释)。选择这些速率并调节流量以得到包含50phr(份/100重量干橡胶)的硅石的弹性体复合物制品。硅石浆料或去稳定化的硅石浆料和胶乳是通过如下混合:使硅石浆料或去稳定化的浆料的低速胶乳流和高速射流通过夹带硅石浆料或去稳定化的硅石浆料的射流中的胶乳流在冲击点处组合。生产率(以干物质计)设定为50kg/hr。下面的实施例列出了由该方法生产的橡胶复合物中的具体的实际硅石和橡胶比。根据方法B的方法在干燥后进行TGA。

[0202] 实施例3-A:

[0203] 第一流体:如上述方法B所述制备含有6.2wt%(或1.18M)乙酸的25wt%硅石的去稳定化的水性分散体。去稳定化的浆料的ζ电势为-14mV,表明:酸使得浆料明显不稳定。将去稳定化的硅石浆料在压力下连续泵入第一入口(3)。

[0204] 第二流体:弹性体胶乳通过第二入口(11)供给至反应区。

[0205] 在反应区中,第一流体与第二流体发生碰撞。

[0206] 结果:当去稳定化的硅石浆料和胶乳通过将低速胶乳流带入去稳定化的硅石浆料

的高速射流中而紧密混合时,在反应区中发生液体到固相的反转。在夹带过程中,硅石紧密地分布在胶乳中,且混合物凝聚成含70wt%~85wt%水的固相。结果,在反应区(15)的出口处获得了呈蠕虫或绳状形状的含硅石的固态连续橡胶相的流。该复合物具有弹性且可以在不破裂的情况下伸展到原始长度的130%。干燥产物的TGA分析表明弹性体复合物含有58phr的硅石。

[0207] 实施例3-B:

[0208] 第一流体:根据上述方法B制备含有6.2wt%乙酸的25wt%硅石的去稳定化的水性分散体。浆料的 ζ 电势为-14mV,表明:酸使得浆料明显不稳定。将去稳定化的硅石浆料在压力下连续泵入第一入口(3)。

[0209] 第二流体:弹性体胶乳通过第二入口(11)供给至反应区。

[0210] 第三流体:去离子水也通过第三入口(14)以60L/hr的体积流动速率和1.0m/s的速度注入反应区。

[0211] 在反应区中,这三种流体相遇并彼此碰撞。

[0212] 结果:在反应区中发生液体到固相的反转,并且,从反应区的出口获得呈蠕虫或绳状形状的含硅石的固态或半固态连续橡胶相。含有硅石和/或胶乳的大量混浊液体与含硅石的固态或半固态连续橡胶相从出口(7)流出。含硅石的连续橡胶相含有约70wt%~约75wt%的水,基于复合物的重量。干燥产物的TGA分析显示弹性体复合物含有44phr的硅石。因此,通过第三个入口添加水对工艺产生了负面影响,产生硅石含量较低的产物(44phr,相比于实施例3-A中的58phr)和显著的废产物。

[0213] 实施例3-C:

[0214] 第一流体:制备不含硅石的10wt%乙酸水性溶液。使用蠕动泵以60L/hr的体积流动速率通过第三入口(14)将酸流体的连续进料泵入反应区中,在进入反应区时,速度为1.0m/s。

[0215] 第二流体:弹性体胶乳通过第二入口(11)由蠕动泵以1.8m/s的速度和106L/hr的体积流动速率供应到反应区。

[0216] 在反应区中,这两种流体相遇并彼此碰撞。

[0217] 结果:形成了固态的蠕虫状粘性橡胶相。干燥产物的TGA分析显示固态橡胶相不含硅石。

[0218] 实施例3-D:

[0219] 第一流体:按照上述的方法B制备不含乙酸的25wt%的硅石水性分散体。将硅石浆料在压力下以在进入反应区的点处80m/s的速度和60L/hr的体积流动速率连续地泵入第一入口(3)中。浆料的 ζ 电势为-32mV,表明:硅石稳定地分散在浆料中。因此,在本实施例3-D中,硅石浆料在冲击胶乳流体之前通过向浆料中加入酸而未发生去稳定化。

[0220] 第二流体:弹性体胶乳由蠕动泵以1.8m/s的速度和106L/hr的体积流动速率通过第二入口(11)供应到反应区。

[0221] 第三流体:在第一和第二流体的连续流的初始阶段之后,通过第三入口(14),将10wt%乙酸水性溶液以从0L/hr增加到60L/hr的体积流动速率和从0m/s增加到1.0m/s的速度注入到反应区中。

[0222] 在反应区中,所有三种流体彼此碰撞并混合。

[0223] 结果:最初,在注入酸之前,不形成含硅石的连续橡胶相,而且,只有混浊液体从反应区出口(15)排出。当酸注入反应区(13)时,随着乙酸通过第三入口的流量从0L/hr增加至60L/hr,开始形成蠕虫状的含硅石的半固态连续橡胶相。从出口流出的材料仍然含有显著量的混浊液体,表明有显著量的废弃物。干燥产物的TGA分析显示:在该实验运行中形成的含硅石的连续橡胶相仅含有25phr的硅石。基于所选择的生产条件和硅石使用量,如果硅石已基本上结合到含硅石的橡胶相中(如实施例3-A中所述),则硅石将产生包含超过50phr硅石的含硅石的橡胶相。

[0224] 这些实验表明,为了获得所需的含硅石的连续橡胶相,硅石浆料在用弹性体胶乳初次冲击之前必须去稳定化。实施例3-A实现了被认为在含硅石的固态连续橡胶相内有效捕获硅石的实例,而实施例3-D说明了使用最初稳定的硅石浆料的对比工艺并且显示出利用最初去稳定化的硅石浆料的实施例3-A的效率的不到一半。观察到离开反应区出口点的混浊液体表明:硅石与胶乳的混合不充分,并且在连续橡胶相内捕获较少比例的硅石。据推测,在对比工艺3B和3D中,混合过程中的流体的去稳定化是不充分的。结果进一步表明,当添加额外的流体并同时使第一流体和第二流体混合在一起时发生不良的硅石捕获,并且,这样的工艺条件产生不合乎需要的废物量。

[0225] 实施例4

[0226] 在这些实施例中,根据本发明的各种实施方式的方法在如表4所示的各种条件下在图1(a)或(b)中所示的装置中运行,采用上述方法A或方法B。选择操作条件以产生具有表4中所述的硅石和橡胶的比率的含硅石的固态或半固态连续橡胶相。

[0227] 表4

实施例	方法 A/B	浆料中的硅石 ^a 浓度 (wt%)	胶乳种类	胶乳中的橡胶含量 (DRC) (wt%)	胶乳的 NH ₃ wt% (wt%)	盐的类型	浆料中的盐浓度 (wt%)	ζ 电 势 (估 值) ^b (mV)
4-1	A	20	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	1.0	-12.2
4-2	B	25	浓缩的	31	0.27	Ca(NO ₃) ₂	0.75	-13.9
4-3	B	25	新鲜的	33	0.60	N/A	0.00	-10.5
4-4	A	18.5	浓缩的	31	0.70	Ca(NO ₃) ₂	0.75	-14.1
4-5	A	18.5	浓缩的	30.6	0.70	Ca(NO ₃) ₂	0.39	-18.4
4-6	B	20	浓缩的	31	0.27	Ca(NO ₃) ₂	1	-1.8

[0228]

[0229]

实施例	方法 A/B	浆料中的硅石 ^a 浓度 (wt%)	胶乳种类	胶乳中的橡胶含量 (DRC) (wt%)	胶乳的 NH ₃ wt% (wt%)	盐的类型	浆料中的盐浓度 (wt%)	ζ 电 势 (估 值) ^b (mV)
4-7	A	20.0	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	1	-12.2
4-8	A	10.0	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	0.5	-17.1
4-9	A	10.0	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	0.5	-17.1
4-10	A	20.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	1	-12.2
4-11	A	20.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	1	-12.2
4-12	A	20.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	1.3	-10.6
4-13	A	10.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	0.65	-15.4
4-14	A	10.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	0.65	-15.4
4-15	A	20.0	浓缩的	31.9	0.53	N/A	0	-15.1
4-16	A	10.0	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	0.55	-6.6
4-17	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	N/A	0	-17.6
4-18	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	N/A	0	-17.6
4-19	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6.1
4-20	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6.1
4-21	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6.1
4-22	A	16.0	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	1	-1.8
4-23	B	25	浓缩的	31	0.27	CaCl ₂	0.60	-12.8
4-24	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0	-10.6
4-25	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0	-10.4
4-26	A	19.6	新鲜的	32.8	0.66	Ca(NO ₃) ₂	0.90	-12.9
4-27	A	19.6	新鲜的	32.8	0.66	Ca(NO ₃) ₂	0.90	-12.9
4-28	B	25	浓缩的	30.5	0.27	Ca(NO ₃) ₂	0.75	-13.9
4-29	B	25	新鲜的	33.0	0.60	N/A	0.00	-9.8
4-30	B	25	浓缩的	31.0	0.27	CaCl ₂	1.50	-6.9
4-31	B	25	新鲜的	33.0	0.60	N/A	0.00	-7.7

[0230]

实施例	方法 A/B	浆料中的硅石 ^a 浓度 (wt%)	胶乳种类	胶乳中的橡胶含量 (DRC) (wt%)	胶乳的 NH ₃ wt% (wt%)	盐的类型	浆料中的盐浓度 (wt%)	ζ 电势 (估 值) ^b (mV)
4-32	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0.00	-10.6
4-33	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0.00	-10.4
4-34	B	25	浓缩的	31.0	0.27	CaCl ₂	1.00	-9.5
4-35	A	18.5	浓缩的	30.6	0.70	Ca(NO ₃) ₂	0.22	-22.0
4-36	B	25	浓缩的	31	0.60	N/A	0.00	-13.7
4-37	B	25	浓缩的	31.0	0.27	Ca(NO ₃) ₂	0.52	-12.8
4-38	A	15.0	新鲜的	32.8	0.66	N/A	0.00	-11.3
4-39	A	16.5	浓缩的	30.6	0.68	N/A	0.00	-16.5
4-40	B	25	浓缩的	30.9	0.30	Al ₂ (SO ₄) ₃	1.04	-5.0
4-41	B	15	浓缩的	30.5	0.27	N/A	0.00	-20.0
4-42	B	25	浓缩的	30.5	0.27	Ca(NO ₃) ₂	0.59	-3.0
4-43	B	25	浓缩的	31	0.27	Ca(NO ₃) ₂	1.00	-12.1

[0231] N/A=不适用

[0232] a. 实施例4-6和4-22使用Agilon 454硅石(以硅烷偶联剂进行处理的沉淀硅石, 得自PPG Industries Inc.)。实施例4-24和4-32使用Zeosil® 175GR硅石(常规的沉淀硅石, 得自Solvay S.A.)。实施例4-25和4-33使用Zeosil® Premium 200MP硅石(具有200m²/g的高面积的HDS, 得自Solvay S.A.)。实施例4-41使用Hi-Sil® 243LD硅石(得自PPG Industries Inc, 和实施例4-42使用Agilon 400硅石(得自PPG Industries Inc)。所有的其它实施例使用ZEOSIL® Z1165MP沉淀硅石。实施例4-38包括在硅石浆料中的1.5wt% (基于总浆料重量) 的N134炭黑(Cabot Corporation)。

[0233] b. ζ电势值通过对实验确定的ζ电势与相同等级硅石的浆料的盐或酸的浓度的依存关系曲线进行内插法来进行估算。

[0234] 表4(续)

[0235]

实施例	酸的类型	浆料中的酸 wt% (wt%)	酸/NH ₃ 摩尔比率	入口喷嘴速度 ^c (m/s)	实际硅石加载量 (phr)	浆料流动速率 ^d (L/hr)	胶乳流动速率 ^d (L/hr)	浆料/胶乳流量比 (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	甲酸	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
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	乙酸	4.70	4.01	75	25.4	828	593	1.40
4-16	乙酸	2.35	3.21	78	18.1	950	403	2.36
4-17	乙酸	2.80	3.14	75	54.8	945	826	1.14
4-18	乙酸	2.80	3.93	75	67.2	945	660	1.43
4-19	乙酸	2.8	1.77	76	54.9	963	841	1.14
4-20	乙酸	2.8	2.36	76	43.3	630	734	0.86
4-21	乙酸	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	甲酸	2.5	2.93	6475	60	5160	81	0.74

[0236]

实施例	酸的类型	浆料中的酸 wt% (wt%)	酸/NH ₃ 摩 尔比率	入口喷嘴速度 ^c (m/s)	实际硅石加载量 (p/hr)	浆料流动速率 ^d (L/hr)	胶乳流动 速率 ^d (L/hr)	浆料/胶乳 流量比 (v/v)
4-25	甲酸	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	甲酸	3.2	1.45	21	97	60	97	0.62
4-30	N/A	0	0	19	138	60	43	1.38
4-31	甲酸	7.1	1.45	29	27	60	214	0.28
4-32	甲酸	2.5	4.19	75	ND	60	57	1.06
4-33	甲酸	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
4-36	乙酸	6.2	1.82	64	58	60	114	0.53
4-37	甲酸	0.9	1.47	29	ND	60	57	1.06
4-38	甲酸	2.0	1.59	41	44	800	626	1.28
4-39	乙酸	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	乙酸	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

[0237] ND=未测得,N/A=不适用。

[0238] c.入口喷嘴速度是硅石浆料在接触胶乳之前通过第一入口(3)处的喷嘴(3a)到达反应区(13)时的速度。

[0239] d.浆料和胶乳的流动速率分别是硅石浆料和胶乳流体在它们被输送到反应区时的以L/小时计的体积流动速率。

[0240] 在所有实施例中,除了实施例4-13和4-14,选定的操作条件都产生了大致圆柱形的含硅石的固态连续橡胶相。该产物含有较多量的水,具有弹性和可压缩性,并且在手动压缩时排出水并保持固体内容物。固体材料可以被拉伸,例如,实施例4-17的材料可以被拉伸或伸长到其原始长度的130-150%,而不会断裂。观察到硅石颗粒在整个连续橡胶相中均匀分布,并且该产物在外表面和内表面上都基本上没有游离的硅石颗粒和较大的硅石粒子。在一些实施例(4-13和4-14)中,选定的操作条件产生了具有糊状稠度的包含含硅石的半固态连续橡胶相的半固态产物。目视检查时观察到硅石颗粒被包埋在橡胶相内并在其中均匀分布。该半固态材料在以一次或多次后续操作进行进一步处理时排出水并保持固体内容

物,所述后续操作被选择以用于将糊状材料发展成含硅石的固态连续橡胶相。为了形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相,不仅需要使硅石去稳定化(例如,通过预先用酸和/或盐处理),而且必须调整去稳定化的硅石浆料相对于胶乳的体积流动速率,不仅为了在弹性体复合物中获得所需的硅石与橡胶的比率(phr),而且为了平衡浆料去稳定化的程度与浆料和胶乳的混合速率及胶乳橡胶颗粒的凝聚速率。通过这样的调整,由于硅石浆料夹带胶乳,使硅石颗粒紧密地分布在橡胶中,胶乳中的橡胶变成固态或半固态的连续相,所有这些都是将流体在反应区的有限体积内组合后的几分之一秒内完成的。因此,该方法通过具有足够的速度、选定的流体固体物浓度和体积的连续流体冲击步骤形成独特的硅石弹性体复合物,并且调整流体的流动速率以使细小的粒子状硅石均匀且紧密地分布在胶乳中,并且平行地,随着这样的分布的发生,导致橡胶的液体向固相的反转。

[0241] 对比例5

[0242] 在这些对比例中,使用了与实施例4中所述相同的基本步骤和装置,但是,表5中针对各对比例所选择的工艺条件的组合未能形成固态或半固态的连续橡胶相,且无法产生硅石弹性体复合物。下表5列出了浆料中的硅石浓度及乙酸或硝酸钙的浓度(如果有的话)以及这些实施例的其他细节。

[0243] 表5

对比例	方法 A/B	浆料中的硅石浓度 (wt%)	胶乳种类	胶乳的橡胶含量(DRC) (wt%)	胶乳的 NH ₃ wt% (wt%)	盐的类型	浆料中的盐浓度 (wt%)	浆料中的乙酸浓度 (wt%)	酸/NH ₃ 摩尔比率
5-1	A	18.5	浓缩的	30.6	0.70	Ca(NO ₃) ₂	0.22	N/A	0
5-2	A	18.5	浓缩的	30.6	0.70	Ca(NO ₃) ₂	0.48	N/A	0
5-3	A	20.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	1	N/A	0
[0244] 5-4	A	20.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	1.3	N/A	0
5-5	A	10.0	新鲜的	32.7	0.35	Ca(NO ₃) ₂	0.65	N/A	0
5-6	A	20.0	浓缩的	31.9	0.53	N/A	0	4.70	0.66
5-7	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	N/A	0	2.80	0.98
5-8	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0	0	0.00
5-9	A	18.5	浓缩的	30.6	0.70	N/A	0	0	0.00
5-10	A	18.5	浓缩的	30.6	0.70	N/A	0	0	0.00
5-11	B	20	浓缩的	30.5	0.27	N/A	0	0	0.00
5-12	A	16.0	浓缩的	31.9	0.53	N/A	0	0	0.00

[0245] 表5(续)

[0246]

对比例	ζ 电势 (估值) ^a (mV)	入口喷嘴速度 ^b (m/s)	硅石/橡胶比率设定 (phr)	浆料流动速率 ^c (L/hr)	胶乳流动速率 ^c (L/hr)	浆料/胶乳的流量比 (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

[0247] N/A=不适用。

[0248] a. ζ 电势值通过对实验确定的 ζ 电势与相同等级硅石的浆料的盐或酸的浓度的依存关系曲线进行内插法来进行估算。

[0249] b. 入口喷嘴速度是硅石浆料在接触胶乳之前通过第一入口(3)处的喷嘴(3a)到达反应区时的速度。

[0250] c. 浆料和胶乳的流动速率分别是硅石浆料和胶乳流体在它们被输送到反应区时的以L/小时计的体积流动速率。

[0251] d. 实施例5-11和5-12使用Agilon®454硅石。

[0252] 对比例5-8、5-9和5-10显示,即使在使用根据本发明的实施方案的剩余工艺步骤时,在浆料中没有硅石的预先去稳定化的情况下,也不产生含硅石的连续橡胶相。对比例5-1、5-2、5-3、5-4、5-5、5-6和5-7表明,即使事先使在浆料中的硅石去稳定化(硅石的 ζ 电势低于25mV),当流体混合时,也不能在反应区用相对体积流动速率和去稳定剂(例如Ca(NO₃)₂或乙酸)的稀释度的组合来制造含硅石的连续橡胶相。不受限于任何理论,据推测,反应区中的浆料和胶乳的混合物中的去稳定剂的这样的低浓度可降低胶乳橡胶颗粒的凝聚速率,使得在反应区中的短暂停留时间内不能形成连续橡胶相。在对比例5-1中,采用18.5wt%的去稳定化的硅石浆料和30.6wt%的DRC胶乳浓缩物,去稳定化的浆料与胶乳的相对流量比设定为0.73(V/V),从而向反应区提供50phr的硅石/橡胶比。据推测,在去稳定化浆料与胶乳的这样的相对低的体积流量比率下,胶乳橡胶颗粒在反应区中的混合物的0.48秒停留时间内没有凝聚,由此,在反应区中,去稳定化的硅石浆料中的14.8mM Ca(NO₃)₂原始浓度被稀释58%达到6.2mM。因此,在这些条件下不可能生产含50phr硅石的含硅石的固态或半固态连

续橡胶相。然而,当使用较高的盐浓度(例如,发明实施例4-8的0.5wt%相对于对比例5-1的0.22wt%)(-17.1mV相对于-22mV的 ζ 电势)且浆料与胶乳的体积流量比率设定为0.73以产生含50phr硅石的橡胶时,制造出合适的产物。对比例5-3表明,在40phr硅石和去稳定化的浆料与新鲜胶乳的0.57的体积流量比率(V/V)的设置下无法制造出含硅石的固态连续橡胶相,然而,当流动速率为0.93和1.50从而分别形成具有45.4phr和76.9phr硅石的弹性体复合物时,制造出这样的产物(发明实施例4-10和4-11)。发明实施例4-10和4-11中较高的浆料/胶乳体积流量比率导致在反应区中的盐的稀释低于对比例5-3,因此产生含硅石的固态连续橡胶相。

[0253] 对比例5-2的18.5%去稳定化的硅石浆料中的盐浓度为0.48%,且 ζ 电势为-17mV,表明:去稳定化的程度与发明实施例4-4(-14.1mV)和4-5(-18.4mV)不相上下,但是,在对比例5-2所选择的30phr硅石含量及相对低的流动速率的胶乳浓缩物的生产设定下没有形成含硅石的固态连续橡胶相。不希望受限于任何理论,据信,在对比例5-2中,盐和/或去稳定化的硅石浆料经由反应区的胶乳浓缩物的过多的稀释过大地降低了反应区中的橡胶胶乳颗粒的凝聚速率,使得在反应区内的0.36秒停留时间中无法形成连贯的连续橡胶相。

[0254] 当将新鲜胶乳与10wt%的经由0.65%Ca(NO₃)₂去稳定化的硅石浆料(ζ 电势为-15.4mV)混合时,对比例5-5在硅石与橡胶的比率为60phr和浆料/胶乳体积流量比率为0.57时不产生含硅石的固态连续橡胶相。这些条件没有将足够的盐和/或去稳定化的浆料运送到反应区以在反应区内使橡胶胶乳颗粒快速凝聚。一般来说,足以凝聚胶乳浓缩物的硅石浆料的去稳定化程度和/或浆料/胶乳流量比率不足以使新鲜胶乳凝聚。

[0255] 当使用酸来分别使对比例5-6和5-7及发明实施例4-17的硅石浆料去稳定化时,获得类似的结果。当使用酸作为使硅石浆料去稳定化的唯一试剂时,反应区中的浆料和胶乳的混合物中存在酸/氨摩尔比的优选阈值,低于该值,则含硅石的固态或半固态连续橡胶相在反应区中不会形成。在这些实验中,所需的酸/氨摩尔比阈值总是高于1.0,结果是,离开反应区的产物的pH值是酸性的。在对比例5-6和5-7的情况下,对于分别为20phr和25phr的硅石/橡胶比率生产设置,分别使用0.28和0.36的低的浆料/胶乳体积流量比率。在这些低的流量比下,酸性浆料的酸性不足以中和胶乳中的氨。对比例5-6和5-7的酸/氨摩尔比率分别为0.66和0.98。在这两种情况下,只有混浊的液体喷出反应区。与此相反,对于发明实施例4-17,为了达到54.8phr的硅石加载量,使用1.14的较高的浆料/胶乳体积流量比率,通过将来自浆料的足够的酸送入反应区以中和来自胶乳的氨。发明实施例4-17的反应区中的酸/氨摩尔比率为3.14,且含硅石的固态连续橡胶相作为离开反应区的弹性蠕虫状材料生产。该材料可以伸展到其原始长度的130-150%而不会断裂。

[0256] 实施例6

[0257] 为了探索能够形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的工艺变量,在工艺变量的各种组合下进行了一系列实验,所述工艺变量包括,但不限于,去稳定化的浆料中的硅石浓度、去稳定化的浆料中的酸或盐的浓度、胶乳的种类(例如新鲜胶乳和胶乳浓缩物)、胶乳中的氨浓度、胶乳批次、去稳定化的浆料和胶乳的流动速率、反应区内的去稳定化的浆料和胶乳的速度、以及反应区内的酸或盐的浓度。按照方法A进行该系列的实验,并使用硝酸钙作为盐。分别针对胶乳浓缩物和新鲜胶乳,在表6和7中列出流体的固体含量和实验的入口喷嘴速度。在低的浆料与胶乳的体积流量比率(即,反应区中的低的硅石/橡胶比率)下,去稳

定化的浆料和盐被胶乳稀释,且不形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相。然后,通过提高浆料/胶乳体积流量比率逐渐提高硅石/橡胶比率的设定,直到观察到含硅石的固态或半固态连续橡胶相离开反应区。在表6和7中,“传递到反应区的硅石加载量”表示生成含硅石的固态或半固态连续橡胶相时的最低的硅石/橡胶比率。计算出针对每组实验条件(例如,浆料中的硅石浓度、浆料中的盐浓度、浆料速度)的(包括去稳定化的浆料和胶乳的)反应区中的用于形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的最小盐浓度。对于表6中列出的前6项实施例,去稳定化的浆料中的硅石浓度相同(即18.5wt%),但是,去稳定化的浆料中的盐浓度不同,而且,在每个实施例中,通过增加胶乳体积流动速率直至形成凝聚物来确定用于形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的硅石加载量的较低的阈值。表6中的结果表明,当去稳定化的硅石浆料中的盐浓度从0.22wt%提高到0.75wt%时,可以降低浆料/胶乳体积流量比率,从而获得具有较低的硅石/橡胶比的含硅石的固态或半固态连续橡胶相。例如,通过使盐浓度从0.22wt%提高到18.5wt%硅石浆料的0.65wt%,用于形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的最小硅石phr设定值从80phr硅石降低至35phr硅石,因为胶乳的相对体积流量增加且浆料/胶乳体积流动速率的比值从1.17降低到0.51。对于其他硅石浆料浓度并且当使用酸来使硅石浆料去稳定化时也观察到类似的结果。

[0258] 表6. 含硅石的固态或半固态连续橡胶相的形成阈值:硅石加载量phr和硝酸钙浓度,在各种条件下,当去稳定化的硅石浆料与50%的稀释胶乳浓缩物(31wt%干橡胶含量;0.70wt%氮含量,除了最后的样品(其氮含量为0.53wt%)之外)混合时,使用方法A。

[0259] 表6

浆料中的硅石浓度 (wt%)	浆料中的Ca(NO ₃) ₂ (wt%)	浆料中的[Ca ²⁺] (mM)	ζ 电势 (估值) (mV)	入口喷嘴速度 (m/s) ^a	传递到反应区的硅石加载量 (phr)	浆料/胶乳的流量比 (v/v)	反应区中的[Ca ²⁺]浓度 (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

[0261]

20	1.00	67.8	-12.2	49	35	0.49	22.2
----	------	------	-------	----	----	------	------

[0262] a. 入口喷嘴速度是硅石浆料在接触胶乳之前通过第一入口处的喷嘴(3a)到达反应区时的速度。

[0263] 表7. 含硅石的固态或半固态连续橡胶相的形成阈值:硅石加载量phr和硝酸钙浓

度,在各种条件下,当硅石浆料与新鲜胶乳混合时,使用方法A。

[0264] 表7

浆料中的 硅石 浓度 (wt%)	浆料中的 Ca(NO ₃) ₂ (wt%)	浆料中的 [Ca ²⁺] (mM)	浆料的ζ 电势 (mV)	入口喷嘴 速度 (m/s) ^a	硅石加载量的 较低阈值 (phr)	浆料/胶 乳之比 (v/v)	反应区中的 [Ca ²⁺]浓度 (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

[0266] a. 入口喷嘴速度是硅石浆料在接触胶乳之前通过第一入口(3)处的喷嘴(3a)到达反应区时的速度。

[0267] 在通过在相对低的剪切混合下将硅石浆料与胶乳在桶中混合而进行的分批式的凝聚实验中,用于凝聚混合物中的胶乳的盐或酸的最小量是恒定的,与混合前的硅石浆料中的盐或酸的原始浓度无关。然而,在根据本发明的各种实施方案的方法中,用于形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的反应区中的盐的阈值浓度随着在混合前的去稳定化的硅石浆料中的盐浓度(即硅石浆料的去稳定化程度)的增加而增加。例如,在表6中,可以看出,用于凝聚胶乳浓缩物的Ca(NO₃)₂阈值浓度与去稳定化的浆料中的硅石浓度无关,而是强烈地取决于去稳定化的硅石浆料中的原始的盐浓度。当盐浓度从14.8mM增加到69.3mM时,阈值盐浓度从7.9mM增加到23.0mM。为了进行比较,使用低剪切搅拌在桶中进行一系列间歇式凝聚实验,并且确定,用于凝聚相同胶乳浓缩物的Ca(NO₃)₂阈值浓度在10.7mM下是恒定的,与去稳定化的硅石浆料中的原始的盐浓度以及去稳定化的浆料中的硅石浓度无关。这些结果强调了平衡硅石浆料的去稳定化程度、混合速率、硅石颗粒的聚集速率和在高剪切下的胶乳凝聚速率对于有效地生产含硅石的固态或半固态连续橡胶相的重要性。同样地,根据本发明实施方案的用于形成含硅石的固态或半固态连续橡胶相的酸/氨比值的阈值不是恒定的,而是随着硅石浆料的酸去稳定化程度而增加。

[0268] 基于本文所述的生产变量(例如,去稳定化的硅石浆料的速度、胶乳的速度、去稳定化的硅石浆料和胶乳流体的相对流动速率、硅石浆料的去稳定化程度、去稳定化的浆料中的硅石浓度、胶乳的干橡胶含量和胶乳的氨浓度(例如,氨浓度可以通过将氮气鼓泡通过胶乳或在液体表面的顶部上进行氮气鼓泡而发生降低)),可以获得和/或预测在所需的硅石加载量范围内的含硅石的固态或半固态连续橡胶相的形成。因此,本发明的方法可以在优化的变量范围内进行操作。

[0269] 对比例7

[0270] 作为与根据本发明的实施方案的连续过程的比较,进行了使用多步骤间歇过程的以下比较实验。

[0271] 在这些对比例中,在间歇式混合条件下,使用经研磨的硅石浆料(如上述方法B中的方法)或未经研磨而制备的硅石浆料(两种浆料的各自浓度分别为:25wt%和6wt%(基于

浆料的总重量))，使硅石浆料与弹性体胶乳组合。The硅石used in these实施例was ZEOSIL®1165 MP。所有实验中使用的弹性体胶乳均是用去离子水稀释50% (重量)的高氨的胶乳浓缩物(60CX12021,来自Chemionics Corporation,Tallmadge,Ohio)。

[0272] 实验7-A:使用经研磨的硅石浆料的间歇式混合。

[0273] 将前面制备的硅石浆料与所需量的去离子水在5加仑桶中混合以达到浆料的目标硅石浓度。

[0274] 对于下面描述的各运行,从浆料运行罐中取出指定量的硅石浆料,并在5加仑桶中,与指定量的弹性体胶乳混合15分钟-使用顶置式低剪切搅拌器(#1750型,Arrow Engineering Co,Inc.,Hillside,NJ)。除了在运行5中以外,将氯化钙盐然后加入到混合物中并继续混合直到凝聚似乎完成。除非另有说明,否则盐以去离子水中的20wt%盐溶液的形式加入。所用的盐量(干量)如下所示。假设所有硅石都掺入到所有橡胶中,则“目标硅石phr”反映了预期存在于橡胶复合物中的硅石的量(单位为phr),基于所使用的硅石的起始量。按照上述方法B的方法,对运行1-4进行脱水和干燥。

[0275] 运行1-使用25wt%硅石浆料的目标55phr硅石的橡胶复合物。

[0276] 条件(针对约1.9kg干物质):

[0277] 2.7kg的25wt%硅石浆料,经研磨

[0278] 4.0kg胶乳浓缩物

[0279] 0.060kg(等效的干物质质量)的在溶液中的盐。

[0280] 观测结果:凝聚完成后,在搅拌叶片周围形成大块的湿橡胶复合物。然而,凝聚没有将所有的橡胶和硅石结合到凝聚物中,因为乳状液体保留在混合桶中,并且一层湿硅石沉积在桶的底部上。干燥后的凝聚物重约0.5千克,远低于1.9千克的目标产量。橡胶产品表面上出现大量硅石,表明硅石在橡胶复合物中的分布差。在凝聚物中,硅石似乎与橡胶混合得非常差,而且,在整个凝聚物中可以感觉到和看到硅石的未经分散的粒子。观察到硅石颗粒从干凝聚物上落下。当使用剪刀切割干燥的橡胶产物时,硅石颗粒从切割表面落下。在干燥后,橡胶产物的TGA分析表明硅石的平均加载量约为44phr。

[0281] 运行2-使用25wt%硅石浆料的目标70phr硅石的橡胶复合物。

[0282] 条件(针对约1.9kg干物质):

[0283] 3.1kg的25wt%硅石浆料,经研磨

[0284] 3.6kg胶乳浓缩物

[0285] 0.060kg盐,作为干物质加入。

[0286] 观测结果:在混合叶片周围形成大块的湿橡胶,而且,后凝聚液呈混浊或乳白色。桶底上留有一层硅石。产生约1千克的干凝聚物。与运行1类似,观察到硅石颗粒在橡胶凝聚物内的分布非常差。在干燥后,橡胶产物的TGA分析显示硅石的平均加载量约为53phr。

[0287] 运行3-使用6wt%硅石浆料的目标55phr硅石的橡胶复合物。

[0288] 条件(针对约2kg干物质):

[0289] 2.6kg的25wt%硅石浆料,经研磨

[0290] 8.4kg去离子水

[0291] 4.0kg胶乳浓缩物

[0292] 0.090kg的在溶液中的盐。

[0293] 观测结果:在加入盐后,胶乳和浆料的整个混合物变成软凝胶。制成约0.9kg的干燥复合物。与运行1类似,观察到硅石颗粒在橡胶凝聚物内的分布非常差。在干燥后,由TGA测得的凝聚物中的硅石加载量约为45phr。

[0294] 运行4-使用6wt%硅石浆料的目标70phr硅石的橡胶复合物。

[0295] 条件(针对约2kg干物质):

[0296] 3.1kg的25wt%硅石浆料,经研磨

[0297] 9.9kg水

[0298] 3.7kg的胶乳浓缩物

[0299] 0.10kg的在溶液中的盐。

[0300] 观测结果:在加入盐后,在乳状液体中形成小碎屑。筛被用来收集和压缩该小碎屑。与运行1类似,观察到硅石颗粒在橡胶凝聚物内的分散非常差。收集到约0.7kg的干燥复合物,且通过TGA测得的在碎屑中的硅石加载量约为50phr。

[0301] 运行5使用以1%CaCl₂去稳定化的25wt%硅石浆料的目标55phr硅石的橡胶复合物。

[0302] 条件(针对约1.9kg干物质):

[0303] 4.0kg的含1%CaCl₂的25wt%浆料,经研磨

[0304] 2.7kg的胶乳浓缩物。

[0305] 观测结果:将胶乳放入具有顶置式低剪切搅拌的5加仑桶中。在搅拌下将含有1%CaCl₂的经研磨的25%去稳定化的硅石浆料倒入该桶中,并继续搅拌直到凝聚完成。对橡胶片材的视觉和触觉观察显示:硅石浆料在橡胶片材内的许多大的袋形构造(大小为毫米至厘米)以及大量的硅石颗粒被捕获但未分布在固态橡胶相内。TGA测得的干凝聚物中平均硅石加载量约为58phr。样品与样品之间的硅石加载量变化大于10phr。

[0306] 实验7-B:使用未经研磨的硅石浆料的间歇式混合。

[0307] 为了制备未经研磨的硅石浆料,仅使用顶置式搅拌器(#1750型,Arrow Engineering Co,Inc.,Hillside,NJ)将硅石缓慢加入水中。当硅石看起来完全分散时,加入胶乳并将液体混合物搅拌20分钟。然后将CaCl₂盐溶液加入到液体混合物中并进行混合直至凝聚似乎完成。在TGA分析之前,将样品在烘箱中干燥。

[0308] 运行5B-使用25wt%硅石浆料的目标65phr硅石的橡胶组合物。

[0309] 条件(针对约1.9kg干物质):

[0310] 3.0kg的25wt%硅石浆料

[0311] 3.8kg的胶乳浓缩物

[0312] 0.06kg的在溶液中的盐。

[0313] 观测结果:在加入盐后,在搅拌器的叶片周围形成非常大块的橡胶凝聚物。在凝聚后,厚的硅石层沉淀在桶的底部。橡胶块感觉是砂砾般的且是粘性的。硅石粒子可以在橡胶凝聚物的表面上被感觉到和看到,而且,目视观察显示,硅石在橡胶凝聚物中的分布非常差。使用TGA确定凝聚物中的硅石加载量为25phr。

[0314] 运行6-使用25wt%硅石浆料的目标80phr硅石的橡胶复合物。

[0315] 条件(针对约1.9kg干物质):

[0316] 3.3kg的25wt%硅石浆料

- [0317] 3.4kg的胶乳浓缩物
- [0318] 0.06kg的在溶液中的盐。
- [0319] 观测结果:硅石在橡胶中的加载量被确定为35phr,而且,硅石在橡胶凝聚物中的分布非常差。
- [0320] 运行7-使用6wt%硅石浆料的目标110phr硅石的橡胶复合物。
- [0321] 条件(针对约1.9kg干物质,分两批完成):
- [0322] 1.0kg的25wt%硅石浆料
- [0323] 15.6kg水
- [0324] 3.0kg的胶乳浓缩物
- [0325] 0.120kg的在溶液中的盐。
- [0326] 观测结果:在桶中形成了小的橡胶碎屑,而且,在凝聚后,剩余的液体大部分是清澈的,在桶的底部有一层硅石。TGA测得的橡胶产物中的平均硅石加载量约为30phr。凝聚物是弹性的,且表面上有硅石粒子。当其干燥时,硅石可以很容易地从表面刷掉,而且,硅石在橡胶凝聚物中的分布非常差。
- [0327] 运行8-使用6wt%硅石浆料的目标140phr硅石的橡胶复合物。
- [0328] 条件(针对约1.9kg干物质,分两批完成):
- [0329] 1.0kg的25wt%硅石浆料
- [0330] 15.7kg水
- [0331] 2.4kg的胶乳浓缩物
- [0332] 0.110kg的在溶液中的盐。
- [0333] 观测结果:在桶中形成了小的橡胶碎屑,而且,在凝聚后,剩余的液体大部分是清澈的,在桶的底部有一层硅石。TGA测得的橡胶产物中的平均硅石加载量约为35phr。硅石颗粒沉积在橡胶产物的表面上,当其干燥时,硅石颗粒可被刷掉,而且,硅石在橡胶凝聚物中的分布非常差。
- [0334] 观测结果的总结。与例如实施例4和6中的弹性体复合物的连续制造方法相比,实施例7的间歇式的胶乳混合方法不能达到橡胶中所需的硅石分散体的质量或数量。使用经研磨的硅石浆料,观察到,以间歇式混合生产的橡胶产物中的实际的硅石加载量<55phr。在凝聚后,显著量的硅石沉积在混合桶的底部并出现在橡胶产物的表面上,表明硅石颗粒在橡胶凝聚物内的差的捕获。使用未经研磨的硅石浆料,以间歇式混合生产的橡胶中的实际硅石加载量被限制在30phr至35phr。在凝聚后,厚的硅石层沉淀在混合桶的底部,在凝聚物中,硅石看起来与橡胶的混合非常差,并且,在整个凝聚物中,感觉到和看到硅石的未经分散的粒子。与根据本发明实施方案的方法相比,间歇式混合方法使硅石颗粒在凝聚物的橡胶基体内的结合和分布不良。在这些间歇式混合运行的各自的产物中,观察到硅石颗粒从干燥凝聚物落下。当使用剪刀切割干燥的橡胶复合物时,硅石颗粒从切割表面落下。当检验由本发明实施方案的方法产生的含硅石的固态或半固态连续橡胶相时,没有观察到硅石颗粒的这样的损失。
- [0335] 实施例8
- [0336] 在这些实施例中,使用如上所述的方法A或方法B,在如表8所述的各种操作条件下,在图1((a)或(b))中所示的装置上运行生产硅石弹性体复合物的方法。选择操作条件以

产生具有表8中所述的硅石和橡胶的比率的含硅石的连续橡胶相。在每个实施例中，含硅石的连续橡胶相包含至少40wt%的水性流体。从反应区出现的含硅石的连续橡胶相的近似断裂伸长率也在表8中给出。

[0337] 表8

实施例	方法 A/B	浆料中的硅石 ^a 浓度 (wt%)	胶乳种类	胶乳中的橡胶浓度 (DRC) (wt%)	胶乳的 NH ₃ wt% (wt%)	盐的类型	浆料中的盐 wt% (wt%)	ζ 电 势 (估 值) ^b (mV)
8-1	B	25	浓缩的	31	0.27	CaCl ₂	0.75	-11.4
8-2	B	25	浓缩的	31	0.27	CaCl ₂	0.75	-11.4
8-3	B	25	浓缩的	31	0.27	CaCl ₂	1.0	-9.5
8-4	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0	-11.2
8-5	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0	-11.2
8-6	B	25	浓缩的	31	0.27	N/A	0	-17.8
8-7	B	12.5	浓缩的	31	0.27	CaCl ₂	0.50	
8-8	A	20	浓缩的	31.9	0.53	Ca(NO ₃) ₂	1.0	-12.2
8-9	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	N/A	0	-17.6
8-10	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	N/A	0	-17.6
8-11	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6.1
8-12	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6.1
8-13	A	20.0	新鲜的	32.7	0.33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6.1
8-14	B	25	浓缩的	31.0	0.27	CaCl ₂	1.50	-6.9
8-15	B	25	浓缩的	31.0	0.27	CaCl ₂	1.00	-9.5
8-16	A	16.5	浓缩的	30.6	0.68	N/A	0.00	-16.5
8-17	B	25	浓缩的	30.5	0.27	Ca(NO ₃) ₂	0.59	-3.0
8-18	B	25	浓缩的	31	0.27	Ca(NO ₃) ₂	1.00	-12.1

[0339] 表8 (续)

[0340]

实施例	酸的类型	浆料中的酸 wt% (wt%)	酸 /NH ₃ 摩尔 比率	入口喷嘴速度 ^c (m/s)	实际的硅石加载量 (phr)	浆料流动速率 ^d (L/hr)	胶乳 流动 速率 ^d (L/hr)	浆料/ 胶乳 的流 量比 (v/v)	固态橡 胶相的 断裂伸 长率 (%)
8-1	N/A	0	0.00	19	95	60	67	0.898	300-400
8-2	N/A	0	0.00	19	101	60	53	1.141	300-600
8-3	N/A	0	0.00	19	92	60	67	0.898	200-250
8-4	甲酸	2.0	1.36	19	45	60	142	0.423	200-400
8-5	甲酸	2.0	1.87	19	47	60	103	0.581	150-250
8-6	乙酸	2.6	1.35	19	61	60	142	0.423	200-300
8-7	乙酸	1.3	1.86	37	33	60	48	1.245	300-400
8-8	N/A	0	0.00	49	38.4	540	703	0.77	130
8-9	乙酸	2.80	3.14	75	54.8	945	826	1.14	130-150
8-10	乙酸	2.80	3.93	75	67.2	945	660	1.43	120
8-11	乙酸	2.8	1.77	76	54.9	963	841	1.14	120
8-12	乙酸	2.8	2.36	76	43.3	630	734	0.86	150
8-13	乙酸	2.8	1.77	76	34.0	630	978	0.64	150-200
8-14	N/A	0	0	19	138	60	43	1.38	300-400
8-15	N/A	0	0.00	19	122	60	37	1.63	300-500
8-16	乙酸	3.6	1.81	64	40.4	800	743	1.08	120-150
8-17	N/A	0	0	75	70.9	60	58	1.040	200-300
8-18	N/A	0	0	75	---	60	142	0.422	130-150

[0341] a. 实施例8-17使用Agilon 400硅石(得自PPG Industries Inc.)。所有的其它实施例均使用ZEOSIL® Z1165 MP沉淀硅石。

[0342] b. ζ 电势值通过对实验确定的 ζ 电势与相同等级硅石的浆料的盐或酸的浓度的依存关系曲线进行内插法来进行估算。

[0343] c. 入口喷嘴速度是硅石浆料在接触胶乳之前通过第一入口(3)处的喷嘴(3a)到达反应区(13)时的速度。

[0344] d. 浆料和胶乳的流动速率分别是硅石浆料和胶乳流体在它们被输送到反应区时的以L/小时计的体积流动速率。

[0345] 结果表明,在各种操作条件下可以实现固体物品形式的高弹性的含硅石的连续橡胶相材料。较高的伸长率与以下有关:胶乳浓缩物的使用、较低的生产速率(基于干物质的材料流动速率)、增加的在反应区中的停留时间、和/或胶乳和/或去稳定化的硅石浆料的较低的流动速率。

[0346] 本发明以任意顺序和/或以任意组合包含以下方面/实施方式/特征,硅石弹性体复合物的生产方法,包括:

[0347] (1) (a) 提供至少第一流体的在压力下的连续流,该第一流体包含粒子形式的硅石的去稳定化的分散体,并且基于该第一流体的重量,具有约6wt%至35wt%的硅石wt%,其中所述硅石在未将所述硅石干燥至大于40wt%的固体物含量的情况下获得;和

[0348] (b) 提供包含弹性体胶乳的至少第二流体的连续流;

[0349] (c) 提供该第一流体相对于该第二流体的体积流量以在该硅石弹性体复合物中产生约15phr~约180phr的硅石含量;

[0350] (d) 使用足够的能量冲击,将第一流体流和第二流体流组合起来,从而,将该硅石分布在该弹性体胶乳内,以获得含硅石的固态连续橡胶相或含硅石的半固态连续橡胶相的流。

[0351] (2) 所述方法,在步骤1 (a) 之前进一步包括:

[0352] (a) 使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料;和

[0353] (b) 过滤所述沉淀硅石的水性浆料以获得滤饼形式的沉淀硅石,基于该滤饼的重量,该滤饼具有约60wt%~约90wt%的水含量。

[0354] (3) 所述方法,进一步包括对所述滤饼进行机械处理,由此降低硅石颗粒的聚集、滤饼的粘度、或者其组合。

[0355] (4) 所述方法,进一步包括调节该沉淀硅石的水性浆料的酸度。

[0356] (5) 所述方法,在步骤1 (a) 之前,进一步包括:

[0357] (a) 使硅酸盐溶液酸化以获得具有初始离子浓度的沉淀硅石的水性浆料;和

[0358] (b) 调节该沉淀硅石的水性浆料的初始离子浓度以获得具有约10mM~约160mM的离子浓度的沉淀硅石的去稳定化的分散体。

[0359] (6) 所述方法,在步骤1 (a) 之前进一步包括:

[0360] (a) 使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料;

[0361] (b) 在未对该沉淀硅石进行干燥的情况下,将该沉淀硅石的水性浆料调节至约6wt%~约35wt%的固体物含量,从而,获得沉淀硅石的去稳定化的分散体。

[0362] (7) 所述方法,在步骤1 (a) 之前进一步包括:

[0363] (a) 使硅酸盐溶液酸化以获得沉淀硅石的水性浆料;

[0364] (b) 在不形成滤饼的情况下,收取沉淀硅石。

[0365] (8) 所述方法,其中,所述调节包括:过滤所述沉淀硅石的水性浆料以获得滤饼形式的沉淀硅石,使用水性介质洗涤该滤饼,并且,调节滤饼的固体物含量和离子浓度以产生该第一流体。

[0366] (9) 所述方法,进一步包括对所述滤饼进行机械处理,由此降低硅石颗粒的聚集、滤饼的粘度、或者其组合。

[0367] (10) 所述方法,在步骤1 (a) 之前进一步包括:

[0368] (a) 向炭黑颗粒的水性浆料中加入水性硅酸盐溶液以形成反应混合物;

[0369] (b) 调节该反应混合物的pH,以使硅石沉淀在该炭黑颗粒上并产生具有初始离子浓度的包覆有硅石的炭黑颗粒的水性浆料;和

[0370] (c) 在未将该反应混合物干燥至大于40wt%的固体物含量的情况下,将该包覆有

硅石的炭黑颗粒的水性浆料调节至约6wt%~约35wt%的固体物含量。

[0371] (11) 所述方法,其中,所述硅石是包覆有硅石的炭黑。

[0372] (12) 所述方法,进一步包括调节该沉淀硅石的水性浆料的初始离子浓度以产生具有约10mM~约160mM的离子浓度的包覆有硅石的炭黑颗粒的去稳定化的分散体。

[0373] (13) 橡胶配混料的制造方法,包括

[0374] (a) 进行权利要求1的方法,和

[0375] (b) 使该硅石弹性体复合物与其它组分共混以形成橡胶配混料,其中所述其它组分包含至少一种抗氧化剂。

[0376] (14) 所述方法,其中,与6PPD抗氧化剂相比,至少一种抗氧化剂对硅石的亲合性较低。

[0377] (15) 所述方法,其中,所述抗氧化剂包含经聚合的2,2,4-三甲基1-1,2-二氢喹啉或2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、6PPD抗氧化剂、或者其组合。

[0378] (16) 所述方法,其中,所述硅石用至少一种硅烷进行化学处理。

[0379] (17) 所述方法,其中,在实施步骤1(a)之前,对所述硅石进行硅烷处理。

[0380] (18) 所述方法,所述方法进一步包括使粒子硅石经历机械处理,由此,在实施步骤1(a)之前,获得受控的硅石粒度分布。

[0381] 本发明进一步包括通过前述方法制得的含硅石的固态橡胶相制品且包含分散在天然橡胶中的至少40phr的硅石和至少40wt%的水性流体且具有长度尺寸(L),其中,该含硅石的固态连续橡胶相制品可被拉伸至(L)的至少130%而不破裂。

[0382] 本发明可包含如以句子和/或段落阐述的以上和/或以下这些各种特征或实施方式的任意组合。本文中所公开的特征的任意组合被认为是本发明的部分并且对于可组合的特征不意图有限制。

[0383] 申请人明确地将所有引用的参照文献的全部内容引入到本公开内容中。进一步地,当量、浓度、或其它值或参数作为范围、优选范围、或者较高优选值和较低优选值的列表给出时,这应被理解为具体地公开了由任意较高范围界限或优选值和任意较低范围界限或优选值的任意对所形成的所有范围,而不管范围是否被单独地公开。当本文中叙述数值范围时,除非另有说明,否则所述范围意图包含其端点、以及在该范围内的所有整数和分数(部分)。本发明的范围不意图限于在定义范围时所叙述的特定值。

[0384] 由对本说明书的思考和本文中公开的本发明的实践,本发明的其它实施方式对于本领域技术人员而言将是明晰的。意图是,本说明书和实施例被认为仅是示例性的,并且本发明的真实范围和精神由所附权利要求和其等同物所指示。

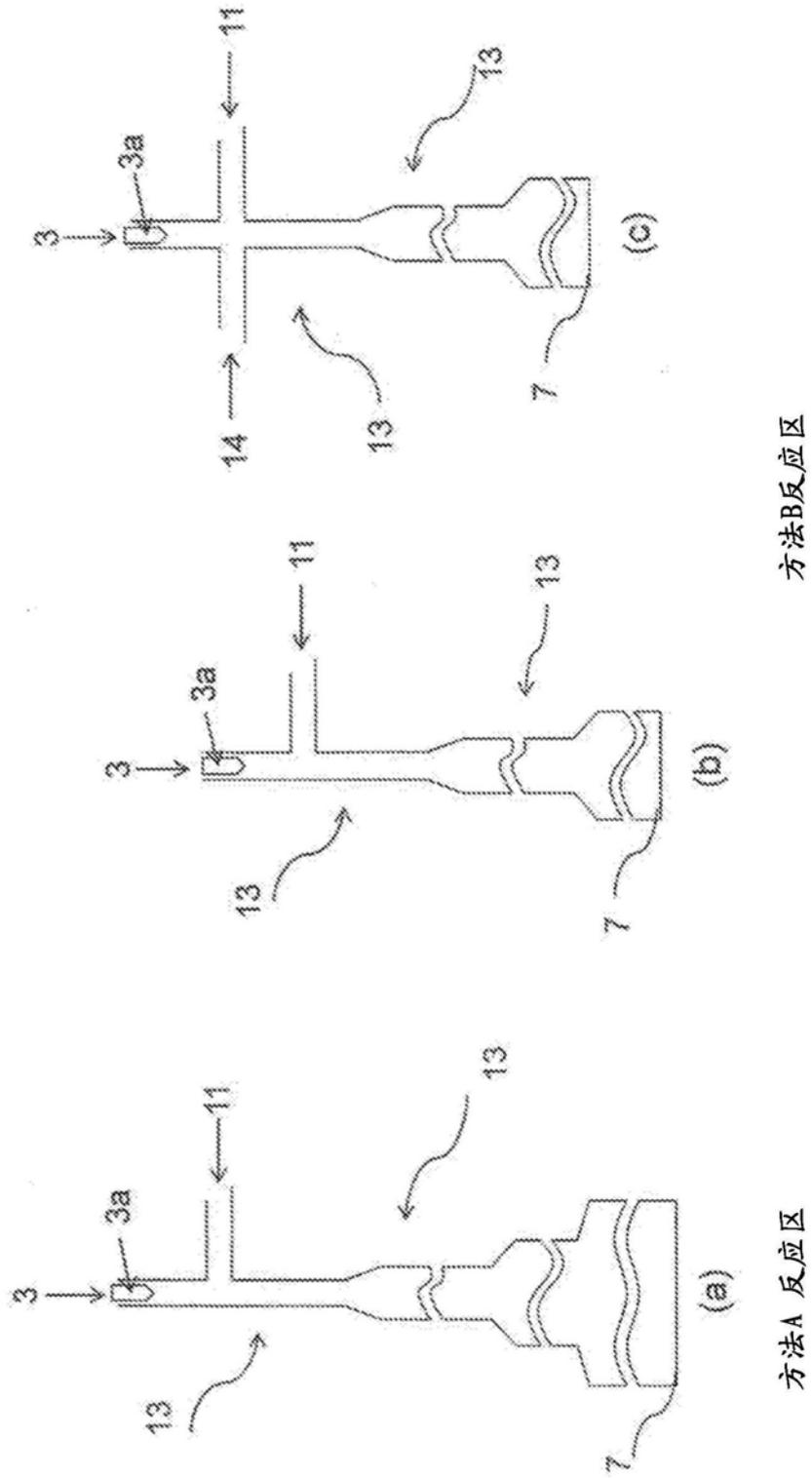


图1

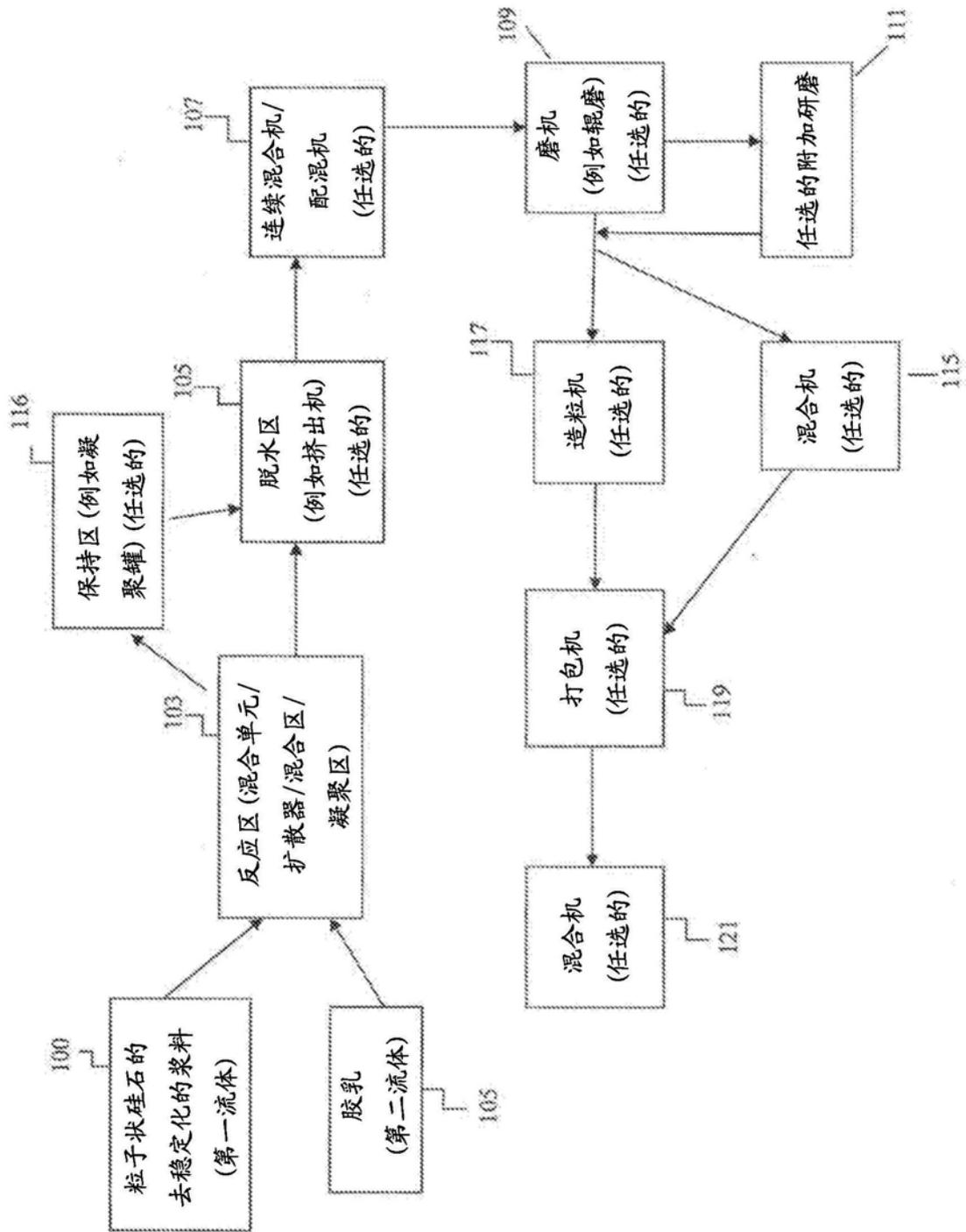


图2

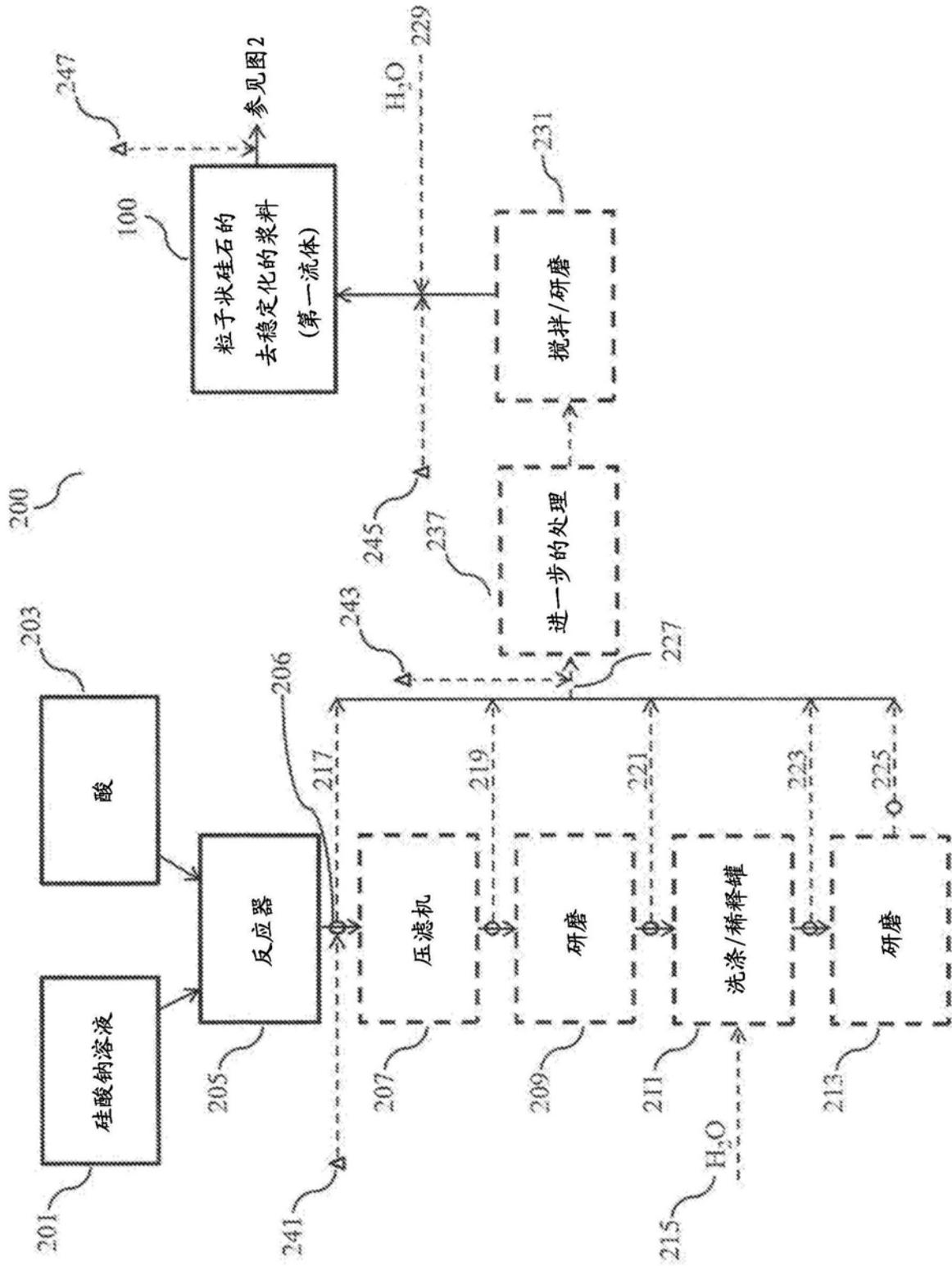


图3