

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication : **3 038 902**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
(21) Nº d'enregistrement national : **16 56793**
(51) Int Cl⁸ : **C 08 K 3/36** (2016.01), C 08 J 3/22, C 08 J 3/26,
C 08 L 7/02

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) COMPOSITE EN ELASTOMERE RENFORCE AVEC DE LA SILICE ET PRODUITS EN
CONTENANT.

(22) Date de dépôt : 13.07.16.

(30) Priorité : 15.07.15 US 62192891;
12.02.16 US 62294599.

(43) Date de mise à la disposition du public
de la demande : 20.01.17 Bulletin 17/03.

(45) Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 11.03.22 Bulletin 22/10.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : CABOT CORPORATION SN — US.

(72) Inventeur(s) : XIONG JINCHENG, C. GREEN
MARTIN, R. WILLIAMS WILLIAM, D. ADLER
GERALD, FOMITCHEV DIMITRY, G. MCDONALD
DUANE et GROSZ RON.

(73) Titulaire(s) : CABOT CORPORATION SN.

(74) Mandataire(s) : JACOBACCI CORALIS HARLE
Société par actions simplifiée.

FR 3 038 902 - B1



[0001] La présente invention concerne des composites élastomère-silice. Plus précisément, la présente invention concerne un composite d'élastomère renforcé avec de la silice formé par un procédé de mélange-maître par voie humide.

[0002] De nombreux produits à caractère commercial sont formés de compositions élastomériques dans lesquelles un matériau de renforcement est dispersé dans l'un quelconque parmi différents élastomères synthétiques, caoutchouc naturel ou mélanges d'élastomères. Le noir de carbone et la silice, par exemple, sont largement utilisés comme agents de renforcement dans du caoutchouc naturel et d'autres élastomères. Il est courant de fabriquer un mélange-maître, autrement dit, un pré-mélange de matériau de renforcement, d'élastomère et de différents additifs facultatifs, comme l'huile de dilution. De nombreux produits à caractère commercial sont formés de telles compositions élastomériques. De tels produits sont, par exemple, des pneus de véhicules dans lesquels différentes compositions élastomériques peuvent être utilisées pour la partie de bande de roulement, les parois latérales, le parement métallique et la carcasse. D'autres produits sont, par exemple, des bagues de support moteur, des bandes transporteuses, des essuie-glaces, des joints d'étanchéité, des revêtements, des roues, des pare-chocs et similaires.

[0003] La bonne dispersion d'agents de renforcement particulaires dans des composés de caoutchouc a été reconnue depuis un certain temps comme l'un des principaux objectifs pour l'obtention de produits de bonne qualité et aux performances homogènes et des efforts considérables ont été consacrés au développement de procédés pour améliorer la qualité de la dispersion. Les opérations de mélange-maître et les autres opérations de mélange ont un impact direct sur l'efficacité du mélange et sur la qualité de la dispersion. En général, par exemple lorsque du noir de carbone est utilisé pour renforcer du caoutchouc, des macro-dispersions acceptables de noir de carbone peuvent souvent être obtenues dans un mélange-maître mélangé à sec. En revanche, la haute qualité et la dispersion uniforme de la silice dans les procédé de mélange à sec posent des problèmes et différentes solutions ont été proposées par l'industrie pour les résoudre, comme la silice précipitée sous forme de « silice hautement dispersible » ou « HDS » ou de pâte granulée. Un mélange plus intensif peut améliorer la dispersion de la silice, mais peut également dégrader l'élastomère dans lequel l'agent de remplissage est dispersé. C'est un problème particulièrement important dans le cas du caoutchouc naturel qui est très sensible à la dégradation mécanique/thermique.

[0004] Outre les techniques de mélange à sec, on sait alimenter un réservoir agité en latex d'élastomère ou en solution de polymère et en noir de carbone ou en bouillie de silice. De telles techniques de « mélange-maître par voie humide » peuvent être utilisées avec du latex de caoutchouc naturel et des élastomères synthétiques émulsifiés, comme du caoutchouc butadiène-styrène (SBR). En revanche, si cette technique par voie humide a

semblé prometteuse lorsque l'agent de remplissage est le noir de carbone, cette technique par voie humide, lorsque l'agent de remplissage est de la silice, pose des problèmes pour obtenir un composite d'élastomère acceptable. Des techniques spécifiques pour la production d'un mélange-maître par voie humide, comme celles décrites dans le brevet 5 U.S. n° 6.048.923, n'ont pas été efficaces pour produire des composites d'élastomère utilisant des particules de silice comme seul ou principal agent de renforcement.

10 **[0005]** Par conséquent, il est nécessaire de disposer de composites d'élastomère et de composites d'élastomère vulcanisés produits avec des particules de silice comme seul ou principal agent de renforcement et présentant des propriétés mécaniques améliorées.

RÉSUMÉ DE LA PRÉSENTE INVENTION

15 **[0006]** Selon l'un de ses aspects, la présente invention concerne la production de composites d'élastomère utilisant un procédé à base de liquide qui permet d'utiliser de la silice et d'obtenir néanmoins des composites élastomère-silice recherchés. Une distribution uniforme de particules de silice dans une matrice d'élastomère est obtenue en utilisant un procédé continu employant une bouillie de silice déstabilisée et un latex d'élastomère. La 20 coordination des débits de la dispersion liquide de la silice dans le latex d'élastomère avec la formation d'un réseau de caoutchouc donne lieu à une unique phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice, un mélange coagulé de silice uniformément dispersé dans du latex d'élastomère. L'assèchement de la phase continue de caoutchouc contenant de la silice produit un composite élastomère-silice qui, lorsqu'il est 25 mélangé et traité pour former un composite d'élastomère vulcanisé, offre des propriétés de renforcement améliorées.

30 **[0007]** Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un composite d'élastomère produit en utilisant un procédé de mélange-maître par voie humide qui comprend, non exclusivement, l'utilisation d'un fluide qui comprend un latex d'élastomère et l'utilisation d'un fluide supplémentaire qui comprend une dispersion déstabilisée de silice particulaire. Les deux fluides sont combinés dans des conditions de flux continu et à de 35 vitesses sélectionnées. La combinaison est telle que la silice est dispersée dans le latex d'élastomère et, en parallèle (ou presque), le latex d'élastomère passe d'un composite d'élastomère liquide à un composite d'élastomère solide ou semi-solide, comme en une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. Cette transformation peut se produire, par exemple, en environ deux secondes ou moins, comme en une fraction de seconde, du fait de l'impact du fluide sur l'autre fluide avec une énergie

suffisante pour entraîner une distribution uniforme et intime des particules de silice dans l'élastomère. L'utilisation d'une dispersion déstabilisée de silice dans ce procédé de mélange-maître permet la formation d'un composite d'élastomère ayant des propriétés recherchées.

- 5 **[0008]** La présente invention concerne en outre des composites d'élastomère formés à partir d'un ou plusieurs procédé de mélange-maître par voie humide décrits dans le présent document. La présente invention concerne également des articles qui sont fabriqués à partir du ou des composites d'élastomère selon la présente invention ou qui comprennent ce ou ces derniers.
- 10 **[0009]** Il est entendu que la description générale précédente et la description détaillée suivante n'ont qu'un caractère illustratif et explicatif et ne sont pas supposées fournir une explication supplémentaire de la présente invention selon les revendications.
- 15 **[0010]** Les dessins joints, qui sont incorporés à cette invention et en constituent une partie, illustrent différents aspects de la présente invention et, conjointement à la description, servent à expliquer les principes de la présente invention.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

- 20 **[0011]** Les FIG. 1(a), 1(b) et 1(c) sont des schémas illustrant des appareils de mélange illustratifs qui peuvent être utilisés pour préparer le composite d'élastomère vulcanisable selon des modes de réalisation de la présente invention et qui ont été utilisés dans certains des exemples.
- 25 **[0012]** La FIG. 2 est un schéma fonctionnel de différentes étapes qui peuvent être effectuées pendant la formation du composite d'élastomère vulcanisable et vulcanisé selon des modes de réalisation de la présente invention et dans la fabrication des composés de caoutchouc avec de tels composites d'élastomère.
- 30 **[0013]** La FIG. 3 est une série de graphiques illustrant, par rapport à la charge en silice (phr), les propriétés mécaniques de différents composites élastomère-silice vulcanisés (Figure 3A - rapport de module T300/T100, Figure 3B – résistance à la traction (MPa), Figure 3C – tangente delta 60 et Figure 3D – allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa)) ; étoiles : composite d'élastomère produit par mélange à sec ; triangles : composite d'élastomère produit dans un procédé discontinu à base de liquide ; losanges : composites d'élastomère selon des modes de réalisation illustratifs.
- 35 **[0014]** La FIG. 4 trace le rapport de module (T300/T100) des échantillons de l'exemple comparatif 1 (étoiles), les composites d'élastomère vulcanisé des cycles 1 à 4 de l'exemple comparatif 8 (triangles) et les composites d'élastomère vulcanisé de l'exemple 5 (losanges) par rapport à la valeur 60 de la tangente delta.

[0015] La FIG. 5 trace le rapport de module (T300/T100 ; losanges) et la tangente delta 60 (carrés) des composites d'élastomère vulcanisé de l'exemple 5 par rapport à l'indice de gonflement.

[0016] La FIG. 6 trace le rapport de module (T300/T100) des composites d'élastomère vulcanisé de l'exemple 10 (losanges) et des échantillons de l'exemple comparatif 1 (étoiles) par rapport à la charge de silice.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE LA PRÉSENTE INVENTION

[0017] Selon un mode de réalisation, un composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel. La silice peut comprendre, être essentiellement constituée de, ou être constituée de silice précipitée. Lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins -0,024 s + b, dans lequel s est la quantité de silice dans le mélange-maître du composite d'élastomère exprimée en parties par cent parties en poids de caoutchouc (phr) et b est de 6,3, et au moins une propriété supplémentaire choisie parmi a) une tangente delta 60 d'au plus 0,0022 s - c, dans laquelle c est de 0,05 ; b) une résistance à la traction en MPa d'au moins -0,21 s + d, dans laquelle d est de 41 ; c) un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au moins -211 s + e dans laquelle e = 27 543, et d) une charge de silice d'au moins 55 phr, par exemple, d'au moins 60 phr. En variante ou en plus, b peut être de 6,4, de 6,6 ou de 6,8, c peut être de 0,06 et/ou d peut être de 41,4. Par exemple T300/T100 peut aller de -0,024 s + b à 7, la tangente delta 60 peut être de 0,02 à 0,0022 s - c, la résistance à la traction peut être de -0,21 s + d à 35 ou 40 et/ou l'allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) peut être de -211 s + e à 21 500.

[0018] En variante ou en plus, un composite d'élastomère vulcanisable comprend de la silice par exemple au moins 40 ou 55 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel. La silice peut comprendre, être essentiellement constituée de, ou être constituée de silice précipitée. Lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins 5,5 et une tangente delta 60 d'au plus 0,05. Selon un autre mode de réalisation, un composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 55 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel ; lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, il présente un rapport T300/T100 d'au moins 5 environ. Selon un autre mode de réalisation, un composite d'élastomère vulcanisable comprenant de la silice dispersée dans du caoutchouc naturel a un rapport de module T300/T100 d'au moins 6,3. Selon un mode de réalisation, un composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 40 phr de silice, par exemple au moins

50 phr, dispersée dans du caoutchouc naturel. Lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, il présente un rapport T300/T100 d'au moins -0,025 s + 6,2 par exemple, au moins -0,025 s + 6,3 ou 6,4. Le composite d'élastomère vulcanisable peut comprendre un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de 5 bouillie dans du latex de plantation, qui peut être stabilisé, par exemple avec de l'ammoniac, décanté ou chimiquement ou enzymatiquement modifié.

10 [0019] Selon un autre mode de réalisation, un article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend au moins 40 phr de silice, qui peut comprendre, consister essentiellement en ou consister en silice précipitée dispersée dans du latex de caoutchouc naturel coagulé. L'article de phase continue de caoutchouc solide 15 contenant de la silice présente un allongement à rupture d'au moins 100 %.

20 [0020] Selon un procédé préféré de fabrication d'un composite d'élastomère vulcanisable, la silice est sélectivement et stratégiquement introduite dans un latex d'élastomère dans un procédé de mélange-maître par voie humide continu et rapide. Ce 25 procédé peut être réalisé dans une zone de réaction semi-confinée, comme une chambre de mélange tubulaire ou toute autre chambre de mélange d'un appareil convenant à l'exécution d'un tel procédé sous contrôle des paramètres de débit volumétrique et de vitesse, donnant lieu à des propriétés bénéfiques qui ne seraient pas obtenues, sauf pour cette utilisation sélective et stratégique de silice. Comme expliqué de façon plus détaillée 30 dans le présent document, par « sélective », le procédé utilise une dispersion déstabilisée de silice. Et pour l'introduction « stratégique », le procédé préféré utilise au moins deux fluides séparés, un fluide qui comprend un latex d'élastomère et un autre fluide qui comprend la dispersion déstabilisée de silice. Les deux fluides peuvent être pompés ou transférés dans une zone de réaction, comme une zone de réaction semi-confinée. Les 35 deux fluides peuvent être combinés dans des conditions de flux continu et dans des conditions de débit volumétrique et de vitesse sélectionnées. La combinaison sous pression avec des conditions de vitesse différentielles sélectionnées est suffisamment énergique pour que la silice puisse être distribuée en deux secondes ou moins, comme en millisecondes, dans le latex d'élastomère, et le latex d'élastomère passe d'une phase liquide à une phase solide, tel qu'un composite élastomère-silice sous forme d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice.

40 [0021] Le procédé préféré de fabrication d'un composite élastomère-silice vulcanisable peut comprendre, constituer essentiellement en, constituer en ou comprendre :
35 (a) la fourniture d'un flux continu sous pression d'au moins un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice et la fourniture d'un flux continu d'un second fluide comprenant un latex d'élastomère ;

(b) l'ajustement des débits volumétriques du premier fluide et du second fluide pour obtenir un composite d'élastomère ayant une teneur en silice allant d'environ 15 phr à environ 180 phr ; et

(c) la combinaison du flux du premier fluide et du flux du second fluide (par exemple dans une zone de réaction semi-confinée) avec un impact suffisant pour distribuer la silice dans le latex d'élastomère, pour obtenir un flux d'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice ou d'une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice. Le procédé transforme le latex d'élastomère d'un liquide en un flux de phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. La phase continue de caoutchouc contenant de la silice peut être récupérée sous forme d'un flux pratiquement continu de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice.

[0022] Une amélioration supplémentaire des propriétés mécaniques est associée à l'utilisation de concentré de latex, à la déstabilisation de la bouillie de silice en utilisant un sel, avec ou sans acide supplémentaire, et un indice de gonflement dans le composite d'élastomère vulcanisé allant d'environ 1,80 à environ 2,20, par exemple d'environ 1,90 à environ 2,10 ou d'environ 1,95 à environ 2,05.

[0023] D'autres détails et/ou options pour la fabrication de composite d'élastomère vulcanisable sont décrits ci-dessous.

[0024] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « silice » fait référence à du dioxyde de silicone particulaire ou à une particule enrobée de dioxyde de silicone, et comprend la silice précipitée sous une forme quelconque, comme des granules hautement dispersibles (HDS), des granules non-HDS, des agrégats de silice et des particules de silice ; de la silice colloïdale ; de la silice fumée ; et toutes combinaisons de ceux-ci. Ce dioxyde de silicone ou ces particules enrobées de dioxyde de silicone peuvent avoir été traités chimiquement pour inclure des groupes fonctionnels liés (fixés (par ex., chimiquement fixés) ou adhérés (par ex., adsorbés) à la surface de silice. La « silice » comprend toute particule ayant une surface constituée pratiquement de silice ou de silice ayant des groupes fonctionnels liés ou fixés à celle-ci.

[0025] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « dispersion » fait référence à une suspension stable de particules solides dans un fluide aqueux, dans lequel la charge à la surface des particules empêche l'agglomération de particules et la dispersion est caractérisée par une amplitude de potentiel zéta supérieure ou égale à 30 mV.

[0026] Le potentiel zéta est utilisé pour mesurer la stabilité de particules chargées, comme des particules de silice, dispersées dans un fluide. La mesure du potentiel zéta peut avoir une variance de -2 mV, par exemple, et, utilisée dans le présent document, l'amplitude du potentiel zéta fait référence à la valeur absolue du nombre, par ex., une

valeur de potentiel zêta de moins 30 mV a une amplitude supérieure à la valeur de potentiel zêta de moins 10 mV.

[0027] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « dispersion » fait référence à une suspension de particules solides dans un fluide aqueux, dans laquelle la charge à la surface des particules a été réduite par la présence d'un agent ou par le traitement de particules solides et est caractérisée par une amplitude de potentiel zêta inférieure à 30 mV, ou de préférence un potentiel zêta inférieur à 28 mV ou inférieur à 25 mV. Le fluide aqueux peut être de l'eau, un fluide miscible dans l'eau (par ex., de l'alcool ou un éther), un fluide partiellement miscible dans l'eau ou un mélange de fluides qui contient au moins un fluide miscible dans l'eau ou partiellement miscible dans l'eau.

[0028] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « bouillie de silice » fait référence à une dispersion de silice dans un fluide aqueux, dans lequel la charge à la surface de la silice empêche l'agglomération de particules et la dispersion est caractérisée par une valeur du potentiel zêta d'au moins 30 mV. Une bouillie ou une dispersion de silice peut être déstabilisée par un traitement avec un ou plusieurs agents suffisants ou par le traitement de la silice, pour réduire la charge à la surface de la silice et la bouillie de silice déstabilisée résultante (ou la dispersion de silice déstabilisée) est caractérisée par une amplitude de potentiel zêta inférieure à 30 mV.

[0029] Tel qu'utilisés dans le présent document, les termes « uniforme » et « uniformément » sont sensés signifier, traditionnellement pour les hommes du métier, que la concentration d'un composant, par exemple un agent de remplissage particulaire, dans toute fraction ou tout pourcentage donné (par ex., 5 %) d'un volume, est la même (par ex., dans les 2 %) que la concentration de ce composant dans le volume total du matériau en question, par ex., un composite ou une dispersion d'élastomère. L'homme du métier sera capable de vérifier l'uniformité statistique du matériau, si nécessaire, au moyen de mesures de la concentration du composant en utilisant plusieurs échantillons prélevés à différents endroits (par exemple, près de la surface ou plus profondément dans la masse).

[0030] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « composite élastomère-silice » fait référence à un mélange-maître (un pré-mélange de matériau de renforcement, d'élastomère et de divers additifs facultatifs, comme une huile de dilution) de caoutchouc cohérent comprenant une quantité de renforcement (par ex., d'environ 15 phr à environ 180 phr) de silice dispersée. Le composite élastomère-silice peut contenir éventuellement d'autres composants, tels qu'un acide, un sel, un antioxydant, des anti-dégradants, des agents de couplage, des quantités mineures (par ex., 10 % en poids ou moins de masse totale de particules) d'autres particules, d'auxiliaires technologiques et/ou d'huile de dilution, ou toutes combinaisons de ceux-ci.

[0031] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « phase continue de

caoutchouc solide contenant de la silice » correspond à une phase uniformément dispersée de silice et, par exemple, jusqu'à 90 %, en poids de fluide aqueux. La phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut être sous la forme d'une corde ou d'un ver continu. Lorsqu'ils sont comprimés, ces articles libèrent de l'eau. La phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut contenir éventuellement d'autres composants, tels qu'un acide, un sel, un antioxydant, des anti-dégradants, des agents de couplage, des quantités mineures (par ex., 10 % en poids ou moins de masse totale de particules) et/ou d'huile de dilution, ou toutes combinaisons de ceux-ci.

5 [0032] Tel qu'utilisé dans le présent document, le terme « phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice » correspond à un composite ayant une consistance de pâte, ayant une phase continue de caoutchouc contenant de la silice. Le produit semi-solide a une phase continue de caoutchouc, la silice piégée étant uniformément distribuée dans la phase de caoutchouc. La phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice reste cohérente et expulse l'eau, tout en conservant la 10 teneur en solides, lors du traitement ultérieur dans une ou plusieurs opérations ultérieures sélectionnées pour développer le matériau de type pâte ou gel en une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

15 [0033] Dans le présent document, un matériau « cohérent » est un matériau existant sous une forme pratiquement unitaire qui a été créée par adhésion de nombreuses particules plus petites, comme une masse élastique solide de caoutchouc créée par l'adhésion de nombreuses petites particules de caoutchouc les unes aux autres.

20 [0034] Dans le présent document, un « flux continu » est un flux stable ou constant d'un fluide sans interruption depuis la source d'alimentation (par ex., un réservoir). Mais, il est entendu qu'en cas d'interruptions temporaires (par ex., d'une seconde ou de 25 quelques minutes), le flux serait néanmoins considéré comme un flux continu (par ex., lors d'une permutation de l'alimentation entre différentes zones d'approvisionnement, comme des réservoirs ou similaires, ou de l'interruption de flux pour s'adapter à des procédés unitaires en aval ou la maintenance de l'équipement).

30 [0035] Selon un mode de réalisation préféré, un composite d'élastomère vulcanisable peut être produit dans un procédé de flux continu comprenant un mélange liquide de latex d'élastomère et une dispersion déstabilisée de silice. Tout dispositif, ou appareil ou système peut être utilisé, dans la mesure où le dispositif, l'appareil ou le système peut être exploité de telle sorte qu'un mélange liquide de latex d'élastomère et une dispersion déstabilisée de silice puissent être combinés dans des conditions de flux continu 35 et dans des conditions contrôlées de débit volumétrique, de pression et de vitesse, y compris, mais non exclusivement, l'appareil illustré à la Figure 1(a), (b) ou (c), ou tout type de buse d'injection ou d'éjecteur, ou tout autre dispositif conçu pour combiner un flux

continu d'au moins deux flux de liquide dans des conditions contrôlées de débit volumétrique, de pression et de vitesse et dans une zone de réaction. L'appareil décrit dans les brevets US20110021664, US6048923, WO2011034589, WO2011034587, US20140316058 et WO2014110499 peut être également utilisé ou adapté pour les 5 procédé du présent document. De même, des éjecteurs et des buses d'injection ou des siphons, tels que des buses d'injection à jet d'eau ou des siphons à jet d'eau, peuvent être utilisés (par ex., ceux commercialisés par Schutte & Koerting, Trevose, PA).

10 [0036] L'appareil peut comprendre différents réservoirs d'alimentation, conduites, soupapes, mesureurs et pompes pour contrôler le débit volumétrique, la pression et la vitesse. En outre, comme indiqué à l'entrée (3) sur les figures 1(a), (b) et (c), différents types et tailles de buses ou autres éléments de contrôle de taille d'orifice (3a) peuvent être utilisés pour contrôler la vitesse de la bouillie de silice. La dimension volumétrique de la 15 zone de réaction (13) peut être choisie pour fournir les débits volumétriques souhaités des fluides et du composite d'élastomère. L'entrée (11) alimentant la zone de réaction en latex d'élastomère peut être effilée pour fournir différents débits volumétriques et vitesses. Des dispositifs peuvent comprendre une entrée (11) de diamètre uniforme, sans cône au niveau 20 de l'orifice menant à la zone de réaction.

25 [0037] Dans le procédé, un fluide qui comprend un latex d'élastomère et un fluide supplémentaire qui comprend une dispersion déstabilisée de silice fournie, par exemple, sous forme de jet sous pression sont combinés dans des conditions de flux continu et à des débits volumétriques, une pression et des vitesses sélectionnés pour mélanger rapidement et intimement les deux fluides. La combinaison, par exemple dans un espace semi-confiné sous pression, est telle que la silice est distribuée dans le latex d'élastomère et, parallèlement, le latex d'élastomère est transformé, passant d'une phase liquide à une phase solide ou semi-solide, c'est-à-dire qu'une inversion liquide-solide ou une coagulation, du latex se produit, capturant la silice distribuée et l'eau dans le caoutchouc et formant une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice dans un flux continu ou semi-continu hors de la zone de réaction (par ex., par l'ouverture dans la partie 30 inférieure (7) sur les figures 1 (a) – (c)). À ce stade, le produit peut être considéré comme un composite d'élastomère d'une phase continue de caoutchouc contenant des particules de silice, un caoutchouc cohérent contenant de la silice ou un composite élastomère-silice. On pense que les particules de silice doivent d'abord être distribuées dans le latex d'élastomère pour obtenir le produit souhaité, l'inversion de phase liquide-solide intervenant 35 immédiatement après la distribution de la silice. En revanche, avec la vitesse extrêmement rapide et continue de la combinaison des fluides (c'est-à-dire en moins de 2 secondes, en moins d'1 seconde en moins de 0,5 seconde, en moins de 0,25 seconde, en moins de

0,1 seconde ou en quelques millisecondes), et le mélange énergique et intime de volumes relativement réduits de fluides dans la zone de réaction (par ex., des volumes de fluide de l'ordre de 10 à 500 cm³), les étapes parallèles de distribution des particules de silice et de la transformation de phase liquide-solide du latex d'élastomère peuvent se produire presque simultanément. La « zone de réaction » utilisée dans le présent document représente la zone où le mélange intime se produit, ainsi que la coagulation du mélange. Le mélange se déplace dans la zone de réaction et vers une sortie (7).

[0038] Un procédé illustratif pour préparer le composite d'élastomère vulcanisable comprend l'alimentation simultanée d'un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice et d'un second fluide comprenant du latex d'élastomère (par ex., du latex de caoutchouc naturel) liquide vers une zone de réaction. Le premier fluide comprenant la dispersion déstabilisée de silice peut être alimenté à un débit basé sur son volume et le second fluide comprenant le latex d'élastomère peut être alimenté à un débit basé sur son volume (c'est-à-dire, des débits volumétriques). Les débits volumétriques du premier fluide ou du second fluide ou des premier et second fluides peuvent être ajustés ou fournis de façon à obtenir un composite d'élastomère ayant une teneur en silice allant de 15 à 180 parties par cent parties en poids de caoutchouc (phr) (par ex., de 35 à 180 phr, de 20 phr à 150 phr, de 25 phr à 125 phr, de 25 phr à 100 phr, de 35 à 115 phr ou de 40 phr à 115 phr ou de 40 phr à 90 phr et similaire). Le fluide qui contient la dispersion déstabilisée de silice peut être appelé le premier fluide dans certains modes de réalisation de la présente invention. Ce fluide est un fluide séparé du fluide contenant le latex d'élastomère. Chaque fluide peut être introduit par une entrée ou un point d'injection ou par plusieurs entrées ou points d'injection.

[0039] Le rapport de débit volumétrique entre le premier fluide (dispersion de silice déstabilisée) et le second fluide (latex liquide) peut être ajusté pour permettre au composite d'élastomère souhaité de se former. Des exemples de tels rapports de débit volumétrique comprennent, non exclusivement, un rapport volumétrique compris entre 0.4:1 (premier fluide par rapport au second fluide) et 3.2:1 ; entre 0.2:1 et 2:1 et similaire. Le rapport de débit volumétrique entre le premier fluide et le second fluide peut être ajusté par tout moyen ou technique. Par exemple, le débit volumétrique du premier ou du second fluide ou des deux fluides peut être ajusté par a) l'augmentation du débit volumétrique, b) la diminution du débit volumétrique et/ou c) l'ajustement des débits des fluides l'un par rapport à l'autre. La pression créée par des contraintes physiques appliquées au flux du premier fluide provoque la formation d'un jet à grande vitesse qui permet à la combinaison de la dispersion déstabilisée de silice avec le latex d'élastomère de se produire rapidement, c'est-à-dire en une fraction de seconde. Comme exemple, la durée pendant laquelle deux fluides sont mélangés et une inversion de phase liquide-solide se produit peut être de

l'ordre de quelques millisecondes (par ex., d'environ 50 ms à environ 1 500 ms ou d'environ 100 ms à environ 1 000 ms). Pour une sélection donnée de fluides, si la vitesse du premier fluide est trop lente pour un mélange adéquat des fluides, ou si le temps de résidence est trop court, une phase de caoutchouc solide et un flux de produit solide risquent de ne pas se développer. Si la durée du procédé est trop longue, une pression de retour peut se développer dans la zone de réaction et le flux continu de matériaux s'arrêter. De même, si la vitesse du premier fluide est trop rapide et si la durée du procédé est trop courte, une phase de caoutchouc solide et un flux de produit solide risquent de ne pas se développer.

5 [0040] Comme décrit précédemment, les débits volumétriques relatifs du premier fluide (bouillie de silice déstabilisée) et du second fluide (latex) peuvent être ajustés et lorsqu'au moins un sel est utilisé comme agent de déstabilisation, il est préférable d'ajuster le rapport de débit volumétrique de la bouillie de silice déstabilisée par rapport au latex d'élastomère de façon à ce qu'il soit compris de 0.4:1 à 3.2:1. D'autres rapports de débit peuvent être utilisés.

10 [0041] Lorsqu'au moins un acide est utilisé comme agent de déstabilisation, il est préférable d'ajuster le rapport de débit volumétrique de la bouillie de silice par rapport au latex d'élastomère de façon à ce qu'il soit compris de 0.2:1 à 2:1. D'autres rapports de débit peuvent être utilisés.

15 [0042] Le latex d'élastomère peut comprendre au moins une base (comme de l'ammoniac) et la dispersion déstabilisée de silice peut être obtenue avec l'ajout d'au moins un acide, dans lequel le rapport molaire de l'acide dans le premier fluide (silice) et de la base (par ex., l'ammoniac) dans le second fluide (latex) est d'au moins 1,0, ou d'au moins 1,1 ou d'au moins 1,2, par exemple de 1 à 2 ou de 1,5 à 4,5. La base peut être présente en différentes quantités dans le latex d'élastomère, comme, non exclusivement, de 0,3 % en poids à environ 0,7 % en poids (sur la base du poids total du latex d'élastomère) ou en d'autres quantités inférieures ou supérieures à cette plage.

20 [0043] La dispersion de silice déstabilisée peut être alimentée dans la zone de réaction de préférence sous forme de jet continu à grande vitesse de fluide injecté, par ex., d'environ 6 m/s à environ 250 m/s, ou d'environ 30 m/s à environ 200 m/s, ou d'environ 25 10 m/s à environ 150 m/s, ou d'environ 6 m/s à environ 200 m/s, et le fluide contenant le latex d'élastomère peut être alimenté à une vitesse relativement plus lente, par ex., d'environ 0,4 m/s à environ 11 m/s, ou d'environ 0,4 m/s à environ 5 m/s, ou d'environ 1,9 m/s à environ 11 m/s, ou d'environ 1 m/s à environ 10 m/s ou d'environ 1 m/s à environ 5 m/s. Les vitesses des fluides sont choisies pour optimiser le mélange entre les fluides et la coagulation rapide du latex d'élastomère. La vitesse du latex d'élastomère alimenté dans la zone de réaction devrait être de préférence suffisamment élevée pour générer un flux turbulent pour optimiser le mélange avec la bouillie de silice déstabilisée. Néanmoins, la

vitesse du latex d'élastomère devrait être maintenue suffisamment basse pour que le latex ne coagule pas par cisaillement avant qu'il ne soit bien mélangé avec la bouillie de silice déstabilisée. De plus, la vitesse du latex d'élastomère devrait être maintenue suffisamment basse avant qu'il ne pénètre dans la zone de réaction pour prévenir l'obturation des 5 conduites d'alimentation de latex due à la coagulation du latex du fait du fort cisaillement. De même, il existe aussi une plage optimisée de la vitesse de la dispersion de silice déstabilisée. En théorie, si la vitesse de la bouillie de silice déstabilisée est trop élevée, l'agglomération des particules induite par le taux de cisaillement pourrait être trop élevée 10 pour permettre un mélange uniforme adéquat entre les particules de silice et les particules de latex d'élastomère.

[0044] L'épaissement par cisaillement résultant de l'agglomération et de la formation d'un réseau de particules de silice pourrait également réduire la turbulence de la bouillie de silice déstabilisée et affecter de façon négative le mélange entre la silice et le latex. D'autre part, si la vitesse de la bouillie de silice déstabilisée est trop faible, le mélange 15 entre les particules de silice et les particules de latex d'élastomère peut ne pas être suffisant. De préférence, au moins l'un des fluides entrant dans la zone de réaction a un flux turbulent. En général, du fait de la viscosité bien supérieure d'une dispersion de silice déstabilisée typique par rapport à un latex d'élastomère typique, une vitesse bien supérieure de la dispersion de silice déstabilisée est nécessaire pour générer une bonne 20 dynamique de fluide avec le latex d'élastomère et une coagulation rapide du latex. Un tel flux à grande vitesse de la dispersion de silice déstabilisée peut induire une cavitation dans la zone de réaction pour améliorer le mélange rapide des fluides et la distribution des particules de silice dans le latex d'élastomère. La vitesse de la dispersion de silice déstabilisée peut être modifiée en utilisant différents débits volumétriques, ou une différente 25 buse ou un embout différent (ayant un diamètre plus large ou plus étroit) au niveau de l'entrée (3a) qui introduit le premier fluide comprenant une dispersion de silice déstabilisée. En utilisant une buse pour augmenter la vitesse de la dispersion de silice déstabilisée, cette dernière peut être fournie sous pression allant d'environ 30 psi à environ 3 000 psi, ou d'environ 30 300 psi à environ 200 psi, ou d'environ 200 psi à environ 3 000 psi, ou d'environ 500 psi à environ 2 000 psi ou une pression relative au moins 2 fois supérieure à la pression appliquée au fluide contenant le latex d'élastomère ou de 2 à 100 fois supérieure. Le second fluide de latex d'élastomère peut être fourni, par exemple, à une pression comprise d'environ 20 psi à environ 30 psi. La pression dans le système d'alimentation du premier fluide peut atteindre environ 500 psi.

[0045] Sur la base des variables de production décrites dans la présente invention, comme la vitesse du fluide de bouillie de silice déstabilisée, la vitesse du fluide de latex, les débits relatifs des fluides de bouillie de silice déstabilisée et de latex, la

concentration de l'agent déstabilisant, tel qu'un sel et/ou un acide, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, le poids de caoutchouc en pourcentage dans le latex, la concentration d'ammoniac dans le latex et/ou le rapport acide/ammoniac (si présent), il est possible de contrôler, d'obtenir et/ou de prévoir la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sur une plage de teneurs en silice souhaitée. Ainsi, le procédé peut être réalisé sur une plage optimisée de variables. Ainsi, a) la vitesse d'un ou des deux fluides, b) le rapport de débit volumétrique entre les fluides, c) la nature déstabilisée de la silice, d) la concentration de silice particulaire, par ex., entre 6 et 35 % en poids, de la dispersion de silice déstabilisée, et e) la teneur en caoutchouc sec, par ex., entre 10 et 70 % en poids du latex, peuvent permettre le mélange sous conditions d'impact élevé de façon à provoquer une inversion liquide-solide du latex d'élastomère et de disperser uniformément la silice dans le latex à un rapport silice-caoutchouc sélectionné, et ainsi former un flux d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. La récupération du flux de phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice peut être obtenue par toute technique conventionnelle de récupération d'un flux solide ou semi-solide de matériau. La récupération peut permettre au flux solide ou semi-solide de pénétrer dans un récipient ou un réservoir ou tout autre dispositif de retenue. Un tel récipient ou réservoir de retenue peut contenir une solution de sel ou d'acide ou des deux pour poursuivre la coagulation du produit dans un état plus élastique. Par exemple, la récupération peut être le transport ou le pompage du flux solide vers d'autres zones ou dispositifs de traitement dont certaines options sont décrites dans le présent document. La récupération peut être continue, semi-continue ou discontinue. L'extrémité du flux sortant de la zone de réaction est de préférence semi-confinée et ouverte sur l'atmosphère et le flux de composite d'élastomère solide ou semi-solide est de préférence récupéré à pression ambiante pour permettre le fonctionnement continu du procédé.

[0046] Le flux d'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut être sous la forme d'un ou plusieurs « vers » de type corde ou globules plus ou moins élastiques. Selon un mode de réalisation la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice a, ou est, un article ayant un allongement à rupture d'au moins 100 %, par exemple d'environ 100 % à environ 600 %, d'environ 120 % à environ 200 %, d'environ 130 % à environ 150 %, d'environ 130 % à environ 250 %, d'environ 150 % à environ 200 %, d'environ 200 % à environ 300 %, d'environ 300 % à environ 600 %, d'environ 300 % à environ 500 %, d'environ 300 % à environ 400 %. Dans d'autres cas, une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant la silice peut être sous la forme de matériau de type pâte ou gel visqueux non élastique qui peut développer des propriétés élastiques. Dans chaque cas, la sortie est un solide cohérent s'écoulant, dont la consistance peut être

très élastique ou légèrement élastique et visqueuse. La sortie de la zone de réaction peut être un flux sensiblement constant simultané à l'alimentation en cours des fluides de latex d'élastomère et de dispersion déstabilisée de silice dans la zone de réaction. Les étapes du procédé, comme la préparation des fluides, peuvent être effectuées en opérations 5 continues, semi-continues ou discontinues. La phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice résultante peut être soumise à des étapes de traitement supplémentaires ultérieures, y compris des opérations continues, semi-continues ou discontinues.

[0047] La phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la 10 silice créée dans le procédé contient de l'eau, ou un autre fluide aqueux, et des solutés provenant des fluides d'origine, et, par exemple, peut contenir environ 40 % en poids à environ 95 % en poids d'eau ou environ 40 % en poids à environ 90 % en poids d'eau, ou environ 45 % en poids à environ 90 % en poids d'eau, ou environ 50 % en poids à environ 85 % en poids de teneur en eau, ou environ 60 à environ 80 % en poids d'eau, sur la base 15 du poids total du flux du composite élastomère-silice. En option, après la formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice comprenant une telle teneur d'eau, ce produit peut être soumis à des étapes d'assèchement et de mastication et à des étapes de mélangeage pour développer des propriétés de caoutchouc souhaitées et fabriquer des composés de caoutchouc. D'autres détails du procédé et 20 d'autres étapes post-traitement sont décrits ci-dessous et peuvent être utilisés pour produire des composites d'élastomère vulcanisables dans un mode de réalisation quelconque de la présente invention.

[0048] Une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice peut 25 être convertie en une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice. Ceci peut être effectué en soumettant la phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice à des étapes mécaniques qui retirent l'eau du composite et/ou en laissant le matériau semi-solide reposer pendant une certaine durée (par ex., après la récupération dans la zone de réaction dans un site hors ligne) par exemple, entre 10 minutes et 24 heures ou plus ; et/ou en chauffant la phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice 30 pour retirer la teneur en eau (par ex., à une température comprise d'environ 50 °C à environ 200 °C) ; et/ou en soumettant le matériau semi-solide à un acide ou à un acide supplémentaire comme dans un bain d'acide, ou à un sel ou un sel supplémentaire, ou à un bain de sel, ou à une combinaison d'acide et de sel, et similaire. Une ou plusieurs ou la 35 totalité de ces étapes peuvent être utilisées. En fait, une ou plusieurs ou toutes ces étapes peuvent être utilisées pour une ou plusieurs étape(s) de traitement supplémentaire(s) même lorsqu'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice est initialement ou ultérieurement récupérée. L'allongement à rupture de la phase continue de

caoutchouc solide contenant de la silice ou de l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice résultant peut être d'au moins 100 %, par exemple d'environ 100 % à environ 600 %, d'environ 130 % à environ 150 %, d'environ 120 % à environ 200 %, d'environ 200 % à environ 500 %, d'environ 300 % à environ 400 %, d'environ 5 150 % à environ 200 %, ou d'environ 130 % à environ 250 %.

[0049] Le degré de déstabilisation de la bouillie de silice détermine, au moins en partie, la quantité de silice qui peut être présente dans le composite élastomère-silice (par ex., capturée et distribuée uniformément dans le composite) pour une concentration de silice donnée dans la bouillie de silice et une teneur de caoutchouc sec donnée du latex. À 10 des rapports cibles silice-caoutchouc inférieurs sélectionnés (par ex. entre 15 phr et 45 phr), la concentration d'agent de déstabilisation peut ne pas être suffisamment élevée dans la bouillie de silice et en dernier lieu le mélange silice/latex risque de coaguler rapidement et de former une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. De plus, la sélection de concentrations appropriées de silice et de 15 caoutchouc et de débits de fluide relatifs appropriés, comme décrits dans le présent document, est un aspect à prendre en compte pour la formation du produit solide ou semi-solide. Par exemple, à des rapports de débit volumétrique relativement faibles entre la bouillie déstabilisée et le latex, la quantité d'agent de déstabilisation dans la bouillie de silice déstabilisée peut ne pas être suffisante pour permettre une coagulation rapide du 20 latex d'élastomère dans la zone de réaction. En général, pour un latex d'élastomère donné, des charges inférieures de silice peuvent être obtenues en augmentant la déstabilisation de la bouillie de silice et/ou en réduisant le pourcentage en poids de la silice dans la bouillie déstabilisée.

[0050] Lorsqu'une dispersion de silice est déstabilisée, les particules de silice ont 25 tendance à flocculer. Lorsqu'une dispersion de silice est trop fortement déstabilisée, la silice peut « tomber » de la solution et devenir inadaptée dans l'utilisation de modes de réalisation préférés.

[0051] Lorsque la déstabilisation se produit, les charges de surface sur la silice ne sont en général pas complètement éliminées. En revanche, parfois, lorsque la particule de 30 silice, ou la dispersion de silice, est traitée pour être déstabilisée, le point isoélectrique (IEP) peut passer d'un potentiel zéta négatif vers une valeur de potentiel zéta positive. En général, pour la silice, la charge nette à la surface des particules de silice est réduite et l'amplitude du potentiel zéta est réduite pendant la déstabilisation.

[0052] Pour des rapports silice-caoutchouc plus élevés dans le composite 35 d'élastomère et de silice, on peut sélectionner des concentrations de silice plus élevées dans la bouillie déstabilisée et/ou un rapport de débit volumétrique entre le fluide de silice et le fluide de latex plus élevé. Une fois que la bouillie de silice est déstabilisée et

initiallement combinée avec le fluide de latex, si le mélange ne coagule pas, le rapport de débit volumétrique entre le premier fluide et le second fluide peut être ajusté, par exemple en diminuant le débit volumétrique de latex, ce qui permet d'obtenir efficacement un rapport silice-caoutchouc plus élevé dans le composite d'élastomère. Dans l'étape d'ajustement de 5 la quantité de latex présente, la quantité de latex est, ou devient, une quantité qui ne provoque pas de dilution excessive de la concentration d'agent de déstabilisation dans le mélange global, de telle sorte que le produit souhaité puisse être formé pendant le temps de résidence dans la zone de réaction. Pour obtenir un rapport silice-caoutchouc souhaité dans la composition d'élastomère, différentes options sont disponibles. En option, le niveau 10 de déstabilisation de la bouillie de silice peut être augmenté, par exemple en réduisant l'amplitude du potentiel zéta de la bouillie de silice déstabilisée (par ex., en ajoutant plus de sel et/ou d'acide). Ou, en option, la concentration de silice dans la bouillie de silice déstabilisée peut être ajustée, par exemple, en réduisant ou en augmentant la concentration de silice dans la bouillie de silice déstabilisée. Ou, éventuellement, un latex 15 ayant une teneur plus élevée en caoutchouc peut être utilisé ou un latex peut être dilué à une teneur inférieure en caoutchouc, ou le débit relatif du latex peut être augmenté. Ou, en option, le débit et la taille d'orifice (chacun pouvant contrôler ou affecter la vitesse du ou des fluides) ou l'orientation relative des deux débits de fluide peuvent être modifiés pour raccourcir ou rallonger le temps de résidence des fluides combinés dans la zone de 20 réaction et/ou modifier la quantité et le type de turbulence au point d'impact du premier fluide sur le second fluide. Une, deux ou plusieurs de ces options peuvent être utilisées pour ajuster les paramètres du procédé et obtenir un rapport silice-caoutchouc cible ou souhaité dans le composite d'élastomère.

[0053] La quantité ou le niveau de déstabilisation de la bouillie de silice est un 25 facteur majeur dans la détermination du rapport silice-caoutchouc pouvant être obtenu dans le composite élastomère-silice. Un agent de déstabilisation utilisé pour déstabiliser la silice dans la bouillie peut jouer un rôle dans l'accélération de la coagulation des particules de latex d'élastomère lorsque la bouillie de silice déstabilisée est mélangée au latex d'élastomère dans la zone de réaction. En théorie, le taux de coagulation du latex dans la 30 zone de réaction peut dépendre de la concentration de l'agent de déstabilisation dans les fluides combinés. Il a été observé qu'en exécutant le procédé pour produire un composite élastomère-silice sous différentes conditions, on peut déterminer une concentration de seuil d'un agent de déstabilisation présent dans le mélange combiné de fluides au moment du mélange qui est efficace pour produire une phase continue de caoutchouc solide ou semi- 35 solide contenant de la silice. Un exemple de sélection et d'ajustement des conditions du procédé pour obtenir la concentration de seuil permettant d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice est décrit dans les exemples ci-

dessous. Si la concentration de seuil pour une sélection et une composition données de fluides, de débits volumétriques et de vitesses n'est pas atteinte ou dépassée, une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice solide n'est généralement pas produite.

5 **[0054]** La quantité minimale de déstabilisation de la bouillie de silice est indiquée par une amplitude du potentiel zêta inférieure à 30 mV (par ex., avec des potentiels zêta allant de -29,9 mV à environ 29,9 mV, d'environ -28 mV à environ 20 mV, d'environ -27 mV à environ 10 mV, d'environ -27 mV à environ 0 mV, d'environ -25 mV à environ 0 mV, d'environ -20 mV à environ 0 mV, d'environ -15 mV à environ 0 mV, d'environ -10 mV à environ 0 mV et similaire). Si la bouillie de silice a été déstabilisée jusqu'à atteindre cette plage de potentiel zêta, la silice dans la bouillie déstabilisée peut être incorporée dans une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice lorsqu'elle est combinée avec le latex d'élastomère.

10 **[0055]** S'il peut être souhaitable de déstabiliser le latex avant de le combiner avec la bouillie de silice, dans des conditions de cisaillement telles que celles présentes pendant un pompage continu du latex dans la zone de réaction, il est difficile de déstabiliser le fluide de latex au préalable sans provoquer de coagulation prématuée du latex. En revanche, l'agent de déstabilisation utilisé dans la bouillie de silice déstabilisée peut être présent dans une quantité plus élevée pour améliorer la déstabilisation du latex et/ou atténuer la dilution 15 de l'agent une fois la bouillie de silice déstabilisée et le fluide de latex combinés. Dans une autre option, à des concentrations de silice particulièrement élevées (par ex., >25 % en poids de silice dans la bouillie de silice), une certaine quantité d'agent de déstabilisation peut être ajoutée séparément au mélange de bouillie de silice déstabilisée et de latex d'élastomère dans la zone de réaction pour améliorer la coagulation du latex.

20 **[0056]** Sans souhaiter se rallier à une quelconque théorie, le procédé de production d'un composite élastomère-silice formerait des réseaux cohérents interpénétrés des particules de caoutchouc et d'agrégats de silice en environ deux secondes ou moins, comme en une fraction de seconde, lorsque les deux fluides se combinent et que l'inversion de phase a lieu, ce qui produit un matériau solide ou semi-solide comprenant ces réseaux 25 avec de l'eau encapsulée. Une telle formation rapide de réseau permet la production continue d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. En théorie, l'agglomération des particules de silice induite par le cisaillement lors du passage de la bouillie de silice déstabilisée par la buse d'entrée pour être combinée avec le latex d'élastomère, pourrait être utile pour créer un agencement de particules unique et 30 uniforme dans des mélanges-maîtres de caoutchouc et capturer des particules de silice dans le caoutchouc par l'hétéro-coagulation entre les particules de silice et de caoutchouc. Selon une autre théorie, en l'absence d'un réseau interpéntré, il ne pourrait pas y avoir de 35

composite d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant des particules de silice dispersées, sous la forme d'un vers, ou de morceaux solides, par exemple, qui encapsule entre 40 et 95 % en poids d'eau et retient la totalité ou la plus grande partie de la silice dans des procédé d'assèchement ultérieurs, notamment le
5 pressage et le travail mécanique à haute énergie.

10 **[0057]** En théorie, la formation d'un réseau de silice est due, au moins en partie, à l'agglomération des particules de silice induite par le cisaillement lorsque la bouillie de silice déstabilisée passe par une buse sous pression (3a) à grande vitesse par la première entrée (3) dans la zone de réaction (13), comme illustré à la figure 1. Ce procédé est facilité par la réduction de la stabilité de la silice dans la bouillie déstabilisée lorsque la bouillie de silice a été déstabilisée (par ex., en traitant la bouillie de silice avec un sel ou un acide ou les deux).

15 **[0058]** En théorie, l'inversion de phase liquide-solide du latex peut résulter de différents facteurs, notamment la coagulation induite par le cisaillement à partir du mélange avec le jet à grande vitesse de bouillie de silice déstabilisée, l'interaction de la surface de la silice avec les composants du latex, la coagulation ionique ou chimique due au contact avec la bouillie de silice contenant l'agent de déstabilisation et la combinaison de ces facteurs. Afin de former un matériau composite comprenant le réseau de silice et le réseau de caoutchouc interpénétrés, les vitesses de formation de chaque réseau, ainsi que la
20 vitesse du mélange, doivent être équilibrées. Par exemple, pour des bouillies de silice très déstabilisées ayant une concentration élevée en sel dans la bouillie, l'agglomération et la formation du réseau de particules de silice se produisent rapidement dans des conditions de cisaillement. Dans ce cas, les débits volumétriques et les vitesses sont réglées pour que le latex ait une vitesse rapide de coagulation pour la formation des réseaux
25 silice/caoutchouc interpénétrés. Les vitesses de formation sont plus lentes avec des bouillies de silice plus légèrement déstabilisées.

30 **[0059]** Un procédé donné à titre d'exemple pour produire un composite élastomère-silice comprend un flux continu d'un fluide qui contient au moins un latex d'élastomère (parfois appelé le second fluide) par l'entrée 11 (Figure 1 (a), (b) et/ou (c)), dans une zone de réaction 13 à un débit volumétrique compris d'environ 20 l/h à environ 1 900 l/h. Le procédé comprend en outre l'introduction d'un flux continu d'un autre fluide contenant une dispersion déstabilisée de silice par l'entrée 3 (parfois appelé le premier fluide) sous pression qui peut être obtenue au moyen d'embouts de buse (sur la figure 1 en 3a) à un débit volumétrique compris entre 30 l/h et 1 700 l/h. L'état déstabilisé de la
35 dispersion de silice et l'impact des deux flux de fluide (introduits par les entrées 3 et 11) sous des conditions de haute énergie créées par l'introduction du premier fluide sous forme d'un jet à grande vitesse (par ex., d'environ 6 m/s à environ 250 m/s) qui percute le flux de

5 latex à vitesse plus lente (par ex., entre 0,4 et 11 m/s) entrant dans la zone de réaction à un angle approximativement perpendiculaire au jet à grande vitesse du premier fluide est efficace pour mélanger intimement la silice avec le flux de latex, ce qui favorise une distribution uniforme de la silice dans le flux de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice depuis la sortie de la zone de réaction.

10 [0060] En option, le latex d'élastomère introduit, par exemple, par l'entrée 11 peut être un mélange de deux ou latex synthétiques ou plus, comme un mélange de deux latex synthétiques ou plus. En option, les dispositifs des figures 1(a), (b) et/ou (c) peuvent être modifiés pour avoir une ou plusieurs entrées supplémentaires de façon à introduire d'autres composants dans la zone de réaction, comme un ou plusieurs latex supplémentaires. Par exemple, sur la figure 1(c), l'entrée 14 peut être utilisée pour introduire un autre latex en plus de l'utilisation de l'entrée 11. La ou les entrées supplémentaires peuvent être séquentielles les unes par rapport aux autres, ou adjacentes les unes aux autres ou définies selon toute orientation tant que le matériau (par ex., le latex) étant introduit par la 15 ou les entrées a suffisamment de temps pour se disperser ou être incorporé dans le flux résultant. Dans le brevet WO 2011/034587, les figures 1, 2A et 2B donnent des exemples d'entrées supplémentaires et de leurs orientations qui peuvent être adoptés ici pour la production de composites d'élastomère vulcanisables selon des modes de réalisation de la présente invention. Selon un exemple particulier, une entrée peut introduire un flux qui 20 comprend du latex de caoutchouc naturel et une entrée supplémentaire peut introduire un latex d'élastomère synthétique et ces flux de latex sont combinés avec le flux de la dispersion déstabilisée de silice pour créer le flux d'une phase continue caoutchouc continue solide ou semi-solide contenant de la silice. Lorsque plusieurs entrées sont utilisées pour l'introduction du latex d'élastomère, les débits peuvent être identiques ou 25 différents les uns des autres.

30 [0061] La figure 2 décrit un exemple, en utilisant un schéma fonctionnel de différentes étapes pouvant se produire pour la formation du composite d'élastomère. Comme illustré à la figure 2, la dispersion déstabilisée de silice (premier fluide) 100 est introduite dans la zone de réaction 103 et le fluide contenant le latex d'élastomère (second fluide) 105 est introduit également dans la zone de réaction 103. En option, un flux de phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sort de la zone de réaction 103 et peut éventuellement entrer dans une zone de retenue 116 (par ex., un réservoir de retenue avec ou sans l'ajout d'une solution de sel ou d'acide pour renforcer 35 encore la coagulation du caoutchouc et la formation de réseaux de silice/caoutchouc) ; et peut éventuellement entrer, directement ou après détournement vers une zone de retenue 116, une zone d'assèchement 105 ; peut éventuellement entrer dans un

mélangeur/dispositif de mélangeage continu 107 ; peut éventuellement pénétrer dans un broyeur (par ex., un broyeur ouvert, également appelé broyeur à rouleaux) 109 ; peut être soumis à un broyage supplémentaire 111 (conditions identiques ou différentes du broyeur 109) (comme une entrée d'énergie identique ou différente) ; peut être soumis à un 5 mélange facultatif par un mélangeur 115 et/ou peut être granulé en utilisant un granulateur 117 et peut être ensuite éventuellement pressé, en utilisant une presse 119 et peut éventuellement être décomposé en utilisant un mélangeur supplémentaire 121.

[0062] En ce qui concerne la silice, un ou plusieurs types de silice, ou toute combinaison de silices, peuvent être utilisés dans un mode de réalisation quelconque de la 10 présente invention. La silice convenant au renforcement de composites d'élastomère peut être caractérisée par une zone de surface (BET) comprise d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 120 à environ 225 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 400 m²/g ; ou d'environ 60 m²/g à environ 250 m²/g ; et pour 15 des bandes de roulement de pneumatique de poids lourds, une zone de surface BET comprise d'environ 60 m²/g à environ 250 m²/g ou par exemple d'environ 80 m²/g à environ 200 m²/g. De la silice précipitée hautement dispersible peut être utilisée comme agent de remplissage dans les présents procédés. Le terme « silice hautement dispersible » (HDS) 20 correspond à toute silice ayant une capacité importante à se désagglomérer et à se disperser dans une matrice élastomérique. De telles déterminations peuvent être observées de manière connue au microscope électronique ou optique sur des sections fines de composite d'élastomère. Des exemples de HDS de qualité commerciale comprennent : silice Perkasil® GT 3000GRAN de WR Grace & Co, silice 25 Ultrasil® 7000 de Evonik Industries, silice de Zeosil® 1165 MP et 1115 MP de Solvay S.A., silice Hi-Sil® EZ 160G de PPG Industries, Inc. et silice Zeopol® 8741 ou 8745 de JM Huber Corporation. Une silice précipitée conventionnelle non HDS peut également utilisée. Des exemples de silice précipitée conventionnelle de qualité commerciale comprennent : silice Perkasil® KS 408 de WR Grace & Co, silice Zeosil® 175GR de Solvay S.A., silice 30 Ultrasil® VN3 de Evonik Industries, silice Hi-Sil® 243 de PPG Industries, Inc. et silice Hubersil® 161 de JM Huber Corporation. De la silice précipitée hydrophobe avec des agents de couplage silane fixés à la surface peut également utilisée. Des exemples de silice précipitée hydrophobe de qualité commerciale comprennent : silice Agilon®400, 454 ou 458 de PPG Industries, Inc. et silices Coupsil de Evonik Industries, par exemple silice Coupsil 6109.

[0063] En général, la silice (par ex., des particules de silice) a une teneur en silice 35 d'au moins 20 % en poids, d'au moins 25 % en poids, d'au moins 30 % en poids, d'au moins 35 % en poids, d'au moins 40 % en poids, d'au moins 50 % en poids, d'au moins 60 % en poids, d'au moins 70 % en poids, d'au moins 80 % en poids, d'au moins 90 % en

poids, d'au moins 100 en poids ou de 100 % en poids ou comprise d'environ 20 % en poids à environ 100 % en poids sur la base du poids total de la particule. L'une quelconque de ces silices peut être chimiquement fonctionnalisée de façon à avoir des groupes chimiques fixés ou adsorbés, comme des groupes organiques fixés ou adsorbés. Toute combinaison 5 de silice(s) peut être utilisée. La silice qui forme la bouillie de silice et/ou la bouillie de silice déstabilisée peut être en partie ou entièrement une silice ayant une surface hydrophobe, qui peut être une silice qui est hydrophobe ou une silice qui devient hydrophobe en rendant la surface de la silice hydrophobe par traitement (par ex., traitement chimique). La surface hydrophobe peut être obtenue par modification chimique de la particule de silice avec des 10 silanes hydrophobants sans groupes ioniques, par ex., du bis-triéthoxysilylpropyltétrasulfide. Une telle réaction de surface sur la silice peut être réalisée dans une étape séparée du procédé avant la dispersion ou réalisée sur place dans une dispersion de silice. La réaction de surface réduit la densité de silanol à la surface de la silice, réduisant ainsi la densité de charge ionique de la particule de silice dans la bouillie. 15 Des particules de silice ayant reçu un traitement de surface hydrophobe pouvant être utilisées dans des dispersions peuvent être obtenues à partir de sources commerciales, comme la silice Agilon® 454 et la silice Agilon® 400 de PPG Industries. Des dispersions de silice et des dispersions de silice déstabilisée peuvent être fabriquées en utilisant des particules de silice ayant une faible densité de silanol en surface. Une telle silice peut être 20 obtenue par déshydroxylation à des températures supérieures à 150 °C par le biais, par exemple, d'un procédé de calcination.

[0064] En outre, la bouillie de silice et/ou la bouillie de silice déstabilisée peut contenir, éventuellement, une quantité mineure (10 % en poids ou moins, sur la base d'un poids total du matériau particulaire) de toute particule non silice, comme du noir de carbone 25 ou de l'oxyde de zinc ou du carbonate de calcium, ou d'autres matériaux particulaires utiles dans des compositions de caoutchouc (par ex., 95 % en poids de silice précipitée et 5 % en poids de noir de carbone). Toute qualité de renforcement ou de non-renforcement du noir de carbone peut être sélectionnée pour obtenir la propriété souhaitée dans la composition de caoutchouc finale.

[0065] La silice peut être dispersée dans un fluide aqueux selon toute technique connue de l'homme du métier. Une dispersion de silice particulière peut être soumise à un traitement mécanique, par exemple, pour réduire la taille des particules. Cette opération peut être effectuée avant ou pendant ou après la déstabilisation de la dispersion et peut contribuer de façon mineure ou majeure à la déstabilisation de la dispersion. Le traitement 30 mécanique peut comprendre ou inclure le concassage, le broyage, la comminution, la brisure ou le traitement à fort cisaillement ou toutes combinaisons de ceux-ci.

[0066] Par exemple, une bouillie de silice peut être fabriquée en dispersant de la

silice dans un fluide au moyen d'un procédé de concassage. Un tel procédé de concassage réduit la taille de la plupart des agglomérats de silice (par ex., plus de 80 % en volume) dans le fluide jusqu'à moins de 10 microns, et de préférence moins de 1 micron, la plage de taille typique des particules colloïdales. Le fluide peut être de l'eau, un fluide aqueux ou un fluide polaire non aqueux. La bouillie, par exemple, peut comprendre d'environ 6 % à environ 35 % en poids de particules contenant de la silice, sur la base du poids de la bouillie. La taille des particules de silice peut être déterminée en utilisant une technique de diffusion de la lumière. Une telle bouillie, lorsqu'elle est faite dans de l'eau en utilisant des particules de silice ayant une faible teneur résiduelle en sel à un pH compris entre 6 et 8, a généralement une amplitude de potentiel zéta supérieure ou égale à 30 mV et présente une bonne stabilité contre l'agrégation, la gélification et la sédimentation dans un réservoir de stockage avec une agitation faible (par ex., une vitesse d'agitation inférieure à 60 tr/min). Comme des particules de silice bien concassées sont généralement stables dans de l'eau à un pH d'environ 7 en raison des charges négatives élevées sur la silice, un cisaillement très élevé est généralement nécessaire pour surmonter la barrière d'énergie répulsive entre des particules pour induire l'agglomération de particules.

[0067] Dans un procédé illustratif utilisant de la silice, comme des granules HDS, la silice peut être combinée avec de l'eau et le mélange résultant passe dans un broyeur colloïdal, un concasseur à conduite ou similaire pour former un fluide de dispersion. Ce fluide passe ensuite dans un homogénéisateur qui disperse plus finement l'agent de remplissage dans le liquide transporteur pour former la bouillie. Des exemples d'homogénéisateurs comprennent, non exclusivement, le système Microfluidizer® commercialisé par Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA). Les homogénéisateurs tels que les modèles MS18, MS45 et MC120, et des homogénéisateurs en série commercialisés par APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA) sont également adaptés. D'autres homogénéisateurs adaptés sont commercialisés et sauront être reconnus par les hommes du métier en s'appuyant sur les avantages de la présente invention. La pression opérationnelle optimale dans un homogénéisateur peut dépendre de l'appareil utilisé, du type de silice et/ou de la teneur en silice. Par exemple, un homogénéisateur peut être utilisé à une pression comprise d'environ 10 psi à environ 5 000 psi ou plus, par exemple, d'environ 10 psi à environ 1 000 psi, d'environ 1 000 psi à environ 1 700 psi, d'environ 1 700 psi à environ 2 200 psi, d'environ 2 200 psi à environ 2 700 psi, d'environ 2 700 psi à environ 3 300 psi, d'environ 3 300 psi à environ 3 800 psi, d'environ 3 800 psi à environ 4 300 psi, ou d'environ 4 300 psi à environ 5 000 psi. Comme indiqué précédemment, la dispersion de silice particulière est déstabilisée avant l'exécution du procédé de mélange-maître et la dispersion peut être déstabilisée en suivant l'une des techniques mentionnées dans la

présente invention, avant, pendant ou après tout procédé de concassage ou mécanique similaire.

[0068] Selon le procédé de mélange-maître par voie humide utilisé, une concentration élevée de silice dans la bouillie peut être utilisée pour réduire la tâche 5 d'élimination de l'excès d'eau ou d'un autre transporteur. Pour la dispersion déstabilisée des particules de silice, le liquide utilisé peut être de l'eau ou un fluide aqueux ou un autre fluide. Pour la dispersion déstabilisée, environ 6 % en poids à environ 35 % en poids d'agent de remplissage peuvent être utilisés, par exemple, environ 6 % en poids à 9 % en poids, environ 9 % en poids à environ 12 % en poids, environ 12 % en poids à environ 10 16 % en poids, environ 10 % en poids à environ 28 % en poids, environ 16 % en poids à environ 20 % en poids, environ 20 % en poids à environ 24 % en poids, environ 24 % en poids à environ 28 % en poids, ou environ 28 % en poids à environ 30 % en poids sur la base du poids de la dispersion déstabilisée. Pour la dispersion déstabilisée, une concentration de silice plus élevée peut présenter des avantages. Par exemple, une 15 concentration de silice dans la bouillie déstabilisée peut être d'au moins 10 % en poids ou d'au moins 15 % en poids sur la base du poids de la bouillie (par ex., d'environ 12 % en poids à environ 35 % en poids ou d'environ 15,1 % en poids à environ 35 % en poids ou d'environ 20 % en poids à environ 35 % en poids), ce qui peut présenter des avantages tels que, par exemple, la réduction des eaux usées, l'augmentation des cadences de production 20 et/ou la réduction de la taille de l'équipement nécessaire pour le procédé. Les hommes du métier reconnaîtront, en s'appuyant sur les avantages de la présente invention, que la concentration de silice (pourcentage en poids) de la bouillie de silice (et dans la bouillie de silice déstabilisée) devrait être coordonnée à d'autres variables de procédé pendant le procédé par voie humide pour obtenir un rapport silice-caoutchouc (en phr) souhaité dans 25 le produit final.

[0069] Les détails d'une dispersion de silice sont décrits ci-dessous. En général, une dispersion peut être un matériau comprenant plusieurs phases dans lesquelles au moins une des phases contient ou comprend ou consiste en des domaines de phase finement divisés, en option dans la plage de taille colloïdale, dispersée dans une phase continue. Une dispersion ou une bouillie de silice ou une dispersion de silice peut être préparée sous forme de suspension stable de particules de silice dans un fluide aqueux, dans lequel la charge à la surface des particules empêche l'agglomération de particules et la dispersion est caractérisée par une amplitude de potentiel zéta supérieure ou égale à 30 mV. Dans de telles dispersions, les particules de silice restent dans une dispersion et/ou 30 une suspension stable par rapport à l'agrégation et à la coalescence, par exemple, pendant au moins 8 heures. Une dispersion stable peut être une dispersion dans laquelle la taille constante des particules est préservée, et dans laquelle les particules ne se déposent pas

ou ne gélifient pas ou mettent très longtemps à se déposer de façon importante en présence d'agitation lente ou périodique, par exemple, ne se déposent pas de façon importante après 8 heures, ou 12 heures ou 24 heures ou 48 heures. Par exemple, pour des particules de silice colloïdales bien dispersées dans un fluide aqueux, la stabilité peut 5 être généralement observée à un pH compris entre 8 et 10. En outre, avec l'agitation lente de la dispersion, les particules de silice restent suspendues dans le fluide au moyen de la charge de surface des particules, de la polarité de surface des particules, du pH, de la concentration sélectionnée de particules, du traitement de surface des particules et des combinaisons de ceux-ci. Le fluide peut être ou inclure de l'eau, un mélange aqueux ou un 10 fluide miscible ou partiellement miscible dans l'eau, comme divers alcools, éthers et autres solvants miscibles dans l'eau de faible poids moléculaire, de préférence ayant des groupes organiques C1-C5 (par ex., éthanol, méthanol, propanol, éther éthylique, acétone et similaire). Comme indiqué ci-dessus, la dispersion, par exemple, peut comprendre environ 6 % en poids à environ 35 % en poids, environ 10 % en poids à environ 28 % en poids, 15 environ 12 % en poids à environ 25 % en poids, ou environ 15 % en poids à environ 30 % en poids de particules contenant de la silice, sur la base du poids de la dispersion.

[0070] Une dispersion stable peut être une dispersion colloïdale. En général, une dispersion colloïdale ou un colloïde peut être une substance dans laquelle des particules dispersées sont en suspension dans une autre substance. Les particules en phase 20 dispersée ont un diamètre compris d'environ 1 nanomètre à environ 1 000 nanomètres et en général d'environ 100 nanomètres à environ 500 nanomètres. Dans une dispersion colloïdale stable, la taille des particules, la densité et la concentration sont telles que la gravité ne provoque facilement pas la sédimentation des particules hors de la dispersion. Des colloïdes ayant une amplitude de potentiel zéta de 30 mV ou plus sont généralement 25 considérés comme des systèmes colloïdaux stables. La réduction de la stabilité des particules (par ex., la silice) dans un colloïde ou une dispersion due à la stabilisation de la charge peut être mesurée par réduction de l'amplitude de potentiel zéta. La taille de particule peut être mesurée par une méthode de diffusion de la lumière.

[0071] Une dispersion de silice déstabilisée peut être comprise comme une 30 dispersion de silice dans laquelle des forces répulsives affaiblies entre particules permettent le regroupement des particules et la formation d'un réseau ou d'un gel de particules de silice une fois la dispersion déstabilisée soumise à une quantité efficace de cisaillement. Dans certains cas, le cisaillement mécanique peut provoquer la déstabilisation de dispersions de silice et le regroupement de particules de silice. Plus le degré de 35 déstabilisation de la bouillie de silice est élevé, plus le cisaillement nécessaire pour l'agrégation des particules est élevé et plus le taux d'agrégation des particules est élevé. Pour une dispersion déstabilisée, la dispersion peut comprendre environ 6 % en poids à

environ 35 % en poids de silice particulaire (sur la base du poids de la dispersion), par ex. environ 8 % en poids à environ 35 % en poids, environ 10 % en poids à environ 28 % en poids, environ 12 % en poids à environ 25 % en poids, environ 15 % en poids à environ 30 % en poids. Le fluide aqueux dans la dispersion déstabilisée de particules de silice peut 5 être ou inclure de l'eau, un mélange aqueux ou un fluide miscible ou partiellement miscible dans l'eau, comme divers alcools, éthers et autres solvants miscibles dans l'eau de faible poids moléculaire, de préférence ayant des groupes organiques C1-C5 (par ex., éthanol, méthanol, propanol, éther d'éthyle, acétone et similaire). Pour former des composites élastomère-silice, la stabilité des particules de silice dans une bouillie ou une dispersion est 10 réduite (c'est-à-dire déstabilisée) en abaissant la barrière d'énergie électrostatique entre des particules en utilisant une quantité efficace d'un agent de déstabilisation, comme un acide ou un sel ou les deux, avant que la bouillie ne soit mélangée au latex. Un agent de déstabilisation peut être sélectionné pour sa capacité à réduire l'interaction des charges répulsives parmi des surfaces de particule qui empêchent l'agglomération des particules 15 dans le fluide.

[0072] Une dispersion déstabilisée de silice peut être obtenue en abaissant le pH de la dispersion de silice afin de fermer le point isoélectrique de la silice (autour du pH 2 pour des silices hydrophiles typiques). Par exemple, de la silice déstabilisée peut être obtenue en ajoutant de l'acide pour abaisser un pH de la dispersion de silice particulaire 20 entre 2 et 4, réduisant ainsi l'amplitude de potentiel zéta de la dispersion à moins de 30 mV, comme à environ moins de 28 mV (par ex., des potentiels zéta d'amplitude d'environ 18 mV à environ 6 mV pour l'acide formique comme agent de déstabilisation). L'ajout d'acide et/ou de sel dans la bouillie de silice peut réduire efficacement la stabilité des particules de silice dispersées dans l'eau. La concentration molaire d'acide ou de sel est généralement le 25 facteur dominant qui détermine le potentiel zéta de la bouillie de silice déstabilisée. En général, une quantité suffisante d'acide ou de sel ou des deux peut être utilisée pour réduire l'amplitude de potentiel zéta de la bouillie de silice à moins de 30 mV, comme à 28 mV ou moins, de préférence à 25 mV ou moins, pour produire une phase continue de caoutchouc semi-solide ou solide contenant de la silice.

[0073] La quantité d'acide utilisée pour déstabiliser la dispersion de silice peut être 30 une quantité pour obtenir une amplitude de potentiel zéta dans la dispersion déstabilisée inférieure à 30 mV, par exemple de 28 mV ou moins, ou de 25 mV ou moins. L'acide peut être au moins un acide organique ou inorganique. L'acide peut être ou inclure de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide citrique, de l'acide phosphorique ou de l'acide 35 sulfurique ou toutes combinaisons de ceux-ci. L'acide peut être ou inclure un acide contenant un alkyle C1 à C4. L'acide peut être ou inclure un acide ayant une masse moléculaire ou une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 200, par exemple

inférieure à 100 MV, ou inférieure à 75 MW ou comprise d'environ 25 MW à environ 100 MW. La quantité d'acide peut varier et dépendre de la dispersion de silice à déstabiliser. La quantité d'acide peut être, par exemple, comprise d'environ 0,8 % en poids à environ 7,5 % en poids, par exemple d'environ 1,5 % en poids à environ 7,5 % en poids ou plus (sur la base du poids total du fluide comprenant la dispersion de silice). Si un acide est le seul agent de déstabilisation utilisé, la quantité d'acide peut être une quantité qui baisse le pH de la dispersion de silice d'au moins 2 unités de pH ou à au moins un pH de 5 ou moins, ou à la plage de pKa de l'acide ou des acides utilisés, de façon à réduire les interactions de charge parmi les particules.

10 [0074] Une dispersion déstabilisée peut être obtenue en traitant une dispersion de silice avec un agent de déstabilisation comprenant un ou plusieurs sels pour modifier le potentiel zéta de la bouillie jusqu'à la plage décrite ci-dessus. Le sel peut être ou inclure au moins un sel métallique (par ex., des métaux du groupe 1, 2 ou 13). Le sel peut être ou inclure un sel de calcium, un sel de magnésium ou un sel d'aluminium. Des contre-ions 15 illustratifs comprennent le nitrate, l'acétate, le sulfate, les ions halogènes, comme le chlorure, le bromure, l'iode et similaires. La quantité de sel peut être, par exemple, comprise d'environ 0,2 % en poids à environ 2 % en poids, par exemple d'environ 0,5 % en poids à environ 1,6 % en poids (sur la base du poids du fluide comprenant la dispersion de silice déstabilisée).

20 [0075] Une combinaison d'au moins un sel et/ou un acide peut être utilisée pour déstabiliser la dispersion de silice.

25 [0076] Lorsque la dispersion déstabilisée de silice est obtenue avec l'ajout d'au moins un sel, la concentration de sel dans la dispersion déstabilisée de silice peut être comprise d'environ 10 mM à environ 160 mM, ou d'autres quantités supérieures ou inférieures à cette plage.

[0077] Lorsque la dispersion déstabilisée de silice est obtenue avec l'ajout d'au moins un acide, la concentration d'acide dans la dispersion déstabilisée peut être comprise d'environ 200 mM à environ 1 000 mM, par exemple, d'environ 340 mM à environ 1 000 mM, ou d'autres quantités supérieures ou inférieures à cette plage.

30 [0078] Une dispersion de silice déstabilisée peut être obtenue en utilisant des particules de silice traitées pour comprendre une quantité appropriée de groupes fonctionnels de surface portant des charges positives de sorte que les charges nettes sur la surface de silice soient suffisamment réduites pour diminuer l'amplitude de potentiel zéta de la dispersion à un niveau inférieur à 30 mV. La charge nette à la surface de la silice peut 35 être positive, au lieu d'être négative, du fait d'un tel traitement de surface. Le groupe fonctionnel chargé positivement peut être introduit à la surface de la silice par fixation chimique ou adsorption physique. Par exemple, la surface de silice peut être traitée avec

du chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium soit avant, soit après la préparation de la dispersion de silice. Il est également possible d'adsorber des agents d'enrobage cationiques, comme des molécules contenant une amine et des acides aminés de base à la surface de la silice. En théorie, une charge positive nette sur la surface des particules de silice peut améliorer la coagulation du latex, qui comprend des particules de caoutchouc chargées négativement, au moyen de l'hétéro-coagulation.

5 [0079] En ce qui concerne le « second fluide », qui contient au moins un latex d'élastomère, ce fluide peut contenir un ou plusieurs latex d'élastomère. Un latex d'élastomère peut être considéré comme une dispersion colloïdale stable de caoutchouc et 10 peut contenir, par exemple, d'environ 10 % en poids à environ 70 % en poids de caoutchouc sur la base du poids total de latex. Le caoutchouc peut être dispersé dans un fluide, tel que de l'eau ou un autre fluide aqueux, par exemple. La teneur aqueuse de ce fluide (ou la teneur en eau) peut être de 40 % en poids ou plus, par exemple de 50 % en poids ou plus, ou de 60 % en poids ou plus ou de 70 % en poids ou plus, par exemple 15 d'environ 40 % en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du fluide comprenant le au moins un latex d'élastomère. Des latex d'élastomère adaptés sont des latex d'élastomère naturels et synthétiques et des mélanges de latex. Par exemple, le latex d'élastomère peut être fabriqué de façon synthétique par polymérisation d'un monomère tel qu'un styrène qui a été émulsifié avec des tensioactifs. Le latex doit être adapté au procédé 20 de mélange-maître par voie humide sélectionné et à l'objet ou l'application prévu du produit de caoutchouc final. Il est de la capacité des hommes du métier de choisir un latex d'élastomère adapté ou un mélange de latex d'élastomère adaptés à l'utilisation dans les procédés et les appareils décrits dans le présent document, en s'appuyant sur les avantages de la présente invention.

25 [0080] Le latex d'élastomère peut être ou inclure du caoutchouc naturel, tel qu'une émulsion de caoutchouc naturel. Des latex d'élastomère naturels illustratifs comprennent, non exclusivement, du latex de plantation, du concentré de latex (produit, par exemple, par évaporation, centrifugation ou écrémage), du latex écrémé (par ex., le surnageant restant après la production de concentré de latex par centrifugation) et des mélanges de deux 30 quelconques ou plus de ceux-ci dans toute proportion. Le latex de caoutchouc naturel est généralement traité avec de l'ammoniac pour le conserver et le pH du latex traité est généralement compris entre 9 et 11. La teneur en ammoniac du latex de caoutchouc naturel peut être ajustée et peut être réduite, par exemple par barbotage à l'azote dans ou au travers du latex. En général, les fournisseurs de latex décantent le latex en ajoutant du 35 phosphate de diammonium. Ils peuvent également stabiliser le latex en ajoutant du laurate d'ammonium. Le latex de caoutchouc naturel peut être dilué jusqu'à obtenir la teneur en caoutchouc sec (DRC) souhaitée. Ainsi, le latex pouvant être utilisé ici peut être un latex

décanté. Un conservateur secondaire, un mélange de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc (solution TS) peut être également inclus. Le latex doit être adapté au procédé de mélange-maître par voie humide sélectionné et à l'objet ou l'application prévu du produit de caoutchouc final. Le latex est fourni en général dans un liquide transporteur aqueux (par ex., de l'eau). La quantité de liquide transporteur aqueux peut varier, et par exemple peut être comprise d'environ 30 % en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du fluide. Autrement dit, de tels latex de caoutchouc naturel peuvent contenir, ou peuvent être ajustés pour contenir, par ex., environ 10 % en poids à environ 70 % en poids de caoutchouc. La sélection d'un latex ou d'un mélange de latex adapté entre dans les 10 compétences des hommes du métier en s'appuyant sur les avantages de la présente invention et la connaissance des critères de sélection généralement bien reconnus dans l'industrie.

[0081] Le latex de caoutchouc naturel peut être également chimiquement modifié d'une manière quelconque. Par exemple, il peut être traité pour modifier ou réduire 15 chimiquement ou enzymatiquement différents composants non caoutchouteux ou les molécules de caoutchouc elles-mêmes peuvent être modifiées avec différents monomères ou d'autres groupes chimiques comme le chlore. Le latex de caoutchouc naturel époxydé peut être particulièrement bénéfique car le caoutchouc époxydé est supposé entrer en interaction avec la surface de silice (Martin, et al., *Rubber Chemistry and Technology*, May 20 2015, doi:10.5254/rct15.85940). Des procédés illustratifs de la modification chimique du latex naturel sont décrits dans les brevets européens n° 1489102, 1816144 et 1834980, les brevets japonais n° 2006152211, 2006152212, 2006169483, 2006183036, 2006213878, 2006213879, 2007154089 et 2007154095 et le brevet britannique n° GB2113692, les brevets U.S. n° 6.841.606 et 7.312.271, et le brevet U.S. n° 2005-0148723. D'autres 25 procédés connus des hommes du métier peuvent également être utilisés.

[0082] D'autres élastomères illustratifs comprennent, non exclusivement, des caoutchoucs, des polymères (par ex., des homopolymères, des copolymères et/ou des terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-dialkyl-1,3-butadiène, où l'alkyle peut être du méthyle, de l'éthyle, du propyle, etc., de l'acrylonitrile, de l'éthylène, 30 du propylène et similaire. L'élastomère peut avoir une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), allant d'environ -120 °C à environ 0 °C. Des exemples comprennent, non exclusivement, du caoutchouc styrène-butadiène (SBR), du caoutchouc naturel et ses dérivés, tels que du caoutchouc chloré, du polybutadiène, du polyisoprène, du poly(styrène-co-butadiène) et des dérivés étendus à 35 l'huile de l'un de ceux-ci. Des mélanges de l'un des éléments précédents peuvent également être utilisés. Le latex peut être dans un liquide transporteur aqueux. Des caoutchoucs spécifiques adaptés comprennent : copolymères de styrène et de butadiène

comportant environ 10 % en poids à environ 70 % en poids de styrène et environ 90 % à environ 30 % en poids de butadiène, tel qu'un copolymère de 19 parties de styrène et de 81 parties de butadiène, un copolymère de 30 parties de styrène et de 70 parties de butadiène, un copolymère de 43 parties de styrène et de 57 parties de butadiène et un 5 copolymère de 50 parties de styrène et de 50 parties de butadiène ; des polymères et des copolymères de diènes conjugués, tels que du polybutadiène, du polyisoprène, du polychloroprène et similaire, et des copolymères de tels diènes conjugués avec un monomère contenant un groupe éthylénique copolymérisable avec celui-ci, tel que le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, l'acrylonitrile, le 2-vinyl-pyridine, le 5-méthyl-2-vinylpyridine, le 5-éthyl-2-vinylpyridine, le 2- méthyl-5-vinylpyridine, les acrylates d'allyle substitués, la cétone vinylique, la cétone méthylisopropényle, l'éther de méthyle et de vinyle, les acides carboxyliques alpha-méthyléniques et les esters et amides de ceux-ci, tels que l'acide acrylique et l'amide d'acide dialkylacrylique. Peuvent être également utilisés dans la présente invention des copolymères d'éthylène et d'autres oléfines alpha à haut 10 poids moléculaire, tels que le propylène, le 1-butène et le 1-pentène. Des mélanges de deux types de latex d'élastomère ou plus, y compris des mélanges de latex de caoutchouc synthétique et naturel ou avec deux types de caoutchouc synthétique ou naturel ou plus, peuvent être également utilisés.

15

[0083] Le composite d'élastomère vulcanisable peut contenir, outre l'élastomère, l'agent de remplissage et l'agent de couplage, différents auxiliaires de transformation, comme des huiles de dilution, des anti-dégradants, des antioxydants et/ou d'autres additifs.

[0084] La quantité de silice (en parties par cent parties en poids de caoutchouc ou phr) présente dans le composite d'élastomère peut être comprise d'environ 15 phr à environ 180 phr, d'environ 20 phr à environ 150 phr, d'environ 25 phr à environ 80 phr, d'environ 35 phr à environ 115 phr, d'environ 35 phr à environ 100 phr, d'environ 40 phr à environ 100 phr, d'environ 40 phr à environ 90 phr, d'environ 40 phr à environ 80 phr, d'environ 29 phr à environ 175 phr, d'environ 40 phr à environ 110 phr, d'environ 50 phr à environ 175 phr, d'environ 60 phr à environ 175 phr, et similaire. Le composite d'élastomère renforcé en silice peut éventuellement comprendre une petite quantité de noir de carbone pour la stabilité de la couleur, de la conductivité et/ou des UV et/ou à d'autres fins. De 20 petites quantités de noir de carbone contenues dans le composite d'élastomère peuvent être comprises, par exemple, d'environ 0,1 % en poids à environ 10 % en poids, sur la base du poids total des particules présentes dans le composite d'élastomère. Toute qualité ou tout type de noir de carbone peut être utilisé, comme les noirs de carbone au four de renforcement ou de semi-renforcement de qualité pneumatique et similaire.

25

[0085] Dans tout procédé de production d'un composite d'élastomère vulcanisable, le procédé peut comprendre en outre une ou plusieurs des étapes suivantes, après la

formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice :

- une ou plusieurs étapes de retenue ou d'autres étapes de solidification ou de coagulation pour renforcer le développement de l'élasticité ;

- une ou plusieurs étapes d'assèchement peuvent être utilisées pour

5 assécher le composite et obtenir un composite asséché ;

- une ou plusieurs étapes d'extrusion ;

- une ou plusieurs étapes de calandrage ;

- une ou plusieurs étapes de broyage pour obtenir un composite broyé ;

- une ou plusieurs étapes de granulation ;

10 - une ou plusieurs étapes de pressage pour obtenir un produit ou un mélange pressé ;

- le mélange ou le produit pressé peut être décomposé pour former un mélange granulé ;

- une ou plusieurs étapes de mélange ou de mélangeage pour obtenir un 15 composite mélangé.

[0086] À titre d'exemple supplémentaire, la séquence suivante d'étapes peut être effectuée et chaque étape peut être répétée un nombre quelconque de fois (avec des réglages identiques ou différents) après la formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice :

20 - une ou plusieurs étapes de retenue ou d'autres étapes de coagulation pour renforcer le développement de l'élasticité ;

- assèchement du composite (par ex., le composite d'élastomère sortant de la zone de réaction) pour obtenir un composite asséché ;

- mélange ou mélangeage du composite asséché pour obtenir un mélange de 25 composés ;

- broyage du mélange de composés pour obtenir un mélange broyé (par ex., laminage) ;

- granulation ou mixage du mélange broyé ;

- pressage facultatif du mélange après la granulation ou le mixage pour 30 obtenir un mélange pressé ;

- décomposition facultative du mélange pressé et mixage.

[0087] Selon un mode de réalisation, un agent de couplage peut être introduit dans l'une quelconque des étapes (ou dans plusieurs étapes ou emplacements) dans la mesure où l'agent de couplage a la possibilité de se disperser dans le composite 35 d'élastomère.

[0088] Comme exemple, la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sortant de la zone de réaction peut être transférée dans un appareil

adapté, (par ex., une bande transporteuse ou un convoyeur) vers une extrudeuse d'assèchement. Des extrudeuses d'assèchement adaptées sont bien connues et commercialisées par, par exemple, the French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, États-Unis). En alternative ou en complément, la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice peut être comprimée, par exemple, entre des plaques métalliques, pour expulser au moins une partie de la phase fluide aqueuse, par ex., pour expulser le fluide aqueux jusqu'à ce que la teneur en eau d'un tel matériau soit inférieure à 40 % en poids.

[0089] En général, les étapes post-traitement peuvent comprendre la compression du composite d'élastomère pour éliminer environ 1 % en poids à environ 15 % en poids, ou plus, d'une phase liquide aqueuse, sur la base du poids total du composite d'élastomère. L'extrudeuse d'assèchement peut amener le composite élastomère-silice de par ex., environ 40 % à environ 95 % de teneur en eau à environ 5 % à environ 60 % de teneur en eau (par exemple, d'environ 5 % à environ 10 % de teneur en eau, d'environ 10 % à environ 20 % de teneur en eau, d'environ 15 % à environ 30 % de teneur en eau ou d'environ 30 % à environ 50 % de teneur en eau), tous les pourcentages en poids étant basés sur le poids total du composite. L'extrudeuse d'assèchement peut être utilisée pour réduire la teneur en eau du composite élastomère-silice jusqu'à environ 35 % en poids ou d'autres quantités. La teneur en eau optimale peut varier en fonction de l'élastomère utilisé, de la quantité et/ou du type d'agent de remplissage et des dispositifs utilisés pour la mastication du produit asséché. Le composite d'élastomère peut être asséché jusqu'à une teneur en eau souhaitée, après quoi le produit asséché résultant peut être encore mastiqué tout en étant séché jusqu'à un niveau d'humidité souhaité (par ex., d'environ 0,5 % à environ 10 % par exemple, d'environ 0,5 % à environ 1 %, d'environ 1 % à environ 3 %, d'environ 3 % à environ 5 % ou d'environ 5 % à environ 10 %, de préférence moins de 1 % en poids sur la base du poids total du produit). L'énergie mécanique conférée au matériau peut permettre d'améliorer les propriétés du caoutchouc. Par exemple, le produit asséché peut être mécaniquement travaillé avec un ou plusieurs mélangeurs continus, un mélangeur interne, une extrudeuse à deux vis, une extrudeuse à une vis ou un broyeur à rouleaux. Cette étape facultative de mélange peut avoir la capacité de mastiquer le mélange et/ou de générer une surface ou exposer une surface qui peut permettre l'élimination de l'eau (au moins une partie de celle-ci) éventuellement présente dans le mélange. Des dispositifs de mastication adaptés sont bien connus et commercialisés, notamment, par exemple un mélangeur continu Unimix et une machine MVX (malaxage, dégazage, extrusion) de Farrel Corporation of Ansonia, CT, USA, un mélangeur continu long de Pomini, Inc., un mélangeur continu Pomini, des extrudeuses entrecroisées co-rotatives à deux rotors, des extrudeuses non entrecroisées contre-rotatives à deux rotors,

des mélangeurs Banbury, des mélangeurs Brabender, des mélangeurs internes de type entrecroisé, des mélangeurs internes de type malaxant, des extrudeuses à mélangeage continu, l'extrudeuse à broyage biaxial produite par Kobe Steel, Ltd. et un mélangeur continu Kobe. Un appareil de mastication alternatif sera familier aux hommes du métier et

5 peut être utilisé.

[0090] Comme le produit asséché est traité dans un appareil souhaité, l'appareil confère de l'énergie au matériau. Sans être lié à une théorie particulière, on estime que les frottements générés pendant la mastication mécanique chauffent le produit asséché. Une partie de cette chaleur est dissipée par chauffage et vaporisation de l'humidité dans le 10 produit asséché. Une partie de l'eau peut être également éliminée en pressant le matériau parallèlement au chauffage. La température doit être suffisamment élevée pour vaporiser rapidement l'eau en vapeur qui est libérée dans l'atmosphère et/ou est éliminée de l'appareil, mais pas trop élevée de façon à ne pas brûler le caoutchouc. Le produit asséché peut atteindre une température comprise d'environ 130°C à environ 180°C, par exemple 15 d'environ 140°C à environ 160°C, en particulier lorsque l'agent de couplage est ajouté avant ou pendant la mastication. L'agent de couplage peut comprendre une petite quantité de soufre et la température doit être maintenue à un niveau suffisamment bas pour empêcher le caoutchouc de réticuler pendant la mastication.

[0091] En option, des additifs peuvent être combinés au produit asséché dans un 20 mélangeur mécanique. Plus précisément, des additifs comme un agent de remplissage (qui peut être identique ou différent de l'agent de remplissage utilisé dans le mélangeur ; des agents de remplissage illustratifs comprennent la silice, le noir de carbone et/ou l'oxyde de zinc), d'autres élastomères, un autre mélange-maître ou un mélange-maître supplémentaire, des antioxydants, des agents de couplage, des plastifiants, des auxiliaires 25 de transformation (par ex., l'acide stéarique qui peut être également utilisé comme agent durcisseur, des polymères liquides, des huiles, des cires et similaires), des résines, des ignifugeants, des huiles de dilution et/ou des lubrifiants et n mélange de l'un quelconque de ceux-ci, peuvent être ajoutés dans un mélangeur mécanique. Des élastomères supplémentaires peuvent être combinés au produit asséché pour produire des mélanges 30 d'élastomères. Des élastomères adaptés comprennent l'un quelconque des élastomères utilisés sous forme de latex dans le procédé de mélange décrit ci-dessus et des élastomères, tels que l'EPDM, qui ne sont pas disponibles sous forme de latex et peuvent être identiques ou différents de l'élastomère dans le composite d'élastomère contenant de la silice. Des élastomères illustratifs comprennent, non exclusivement, des caoutchoucs, 35 des polymères (par ex., des homopolymères, des copolymères et/ou des terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-dialkyl-1,3-butadiène, où l'alkyle peut être du méthyle, de l'éthyle, du propyle, etc., de l'acrylonitrile, de l'éthylène, du propylène et

similaire. Des procédés de production de mélanges-maîtres sont décrits dans les brevets U.S. en copropriété n° 7.105.595, 6.365.663 et 6.075.084 et la publication PCT WO2014/189826. L'antioxydant (un exemple d'inhibiteur de dégradation) peut être un antioxydant de type amine, un antioxydant de type phénol, un antioxydant de type 5 imidazole, un sel métallique de carbamate, une ou plusieurs diamines de para-phénylène et/ou des dihydrotriméthylquinolines, un antioxydant de quinine polymérisée et/ou de la cire et/ou d'autres antioxydants utilisés dans des formulations d'élastomère. Des exemples spécifiques comprennent, non exclusivement, le N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-10 phénylènediamine (6-PPD, par ex., ANTIGENE 6C, commercialisé par Sumitomo Chemical Co., Ltd. et NOCLAC 6C, commercialisé par Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl quinoline polymérisée (TMQ, par ex., Agerite Resin D, commercialisée par R. T. Vanderbilt), 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol (disponible sous la marque Vanox PC de Vanderbilt Chemicals LLC), butylhydroxytoluène (BHT) et similaire. D'autres antioxydants représentatifs peuvent être, 15 par exemple, la diphenyl-p-phénylènediamine et autres, tels que, par exemple, ceux décrits dans The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), pages 344-346.

[0092] L'agent de couplage peut être ou inclure un ou plusieurs agents de couplage silane, un ou plusieurs agents de couplage zirconate, un ou plusieurs agents de couplage titanate, un ou plusieurs agents de couplage azoté, ou toute combinaison de 20 ceux-ci. L'agent de couplage peut être ou inclure du bis(3- triéthoxysilylpropyl)tétrasulfane (par ex., Si 69 de Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol Company), du bis(3- triéthoxysilylpropyl)disulfane (par ex., Si 75 et Si 266 de Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), du 3-thiocyanatopropyl-triéthoxy silane (par ex., Si 264 de Evonik Industries), du gamma-mercaptopropyl-triéthoxy silane (par ex., VP Si 163 de Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol Company), du gamma-mercaptopropyl-triéthoxy silane (par ex., VP Si 263 de Evonik Industries), du zirconium dinéoalkanolatodi(3-mercaptopropanato-O, du N,N'-bis(2-méthyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexane, du S-(3-(triéthoxysilylpropyl) octanéthioate (par ex., l'agent de couplage NXT de Momentive, Friendly, WV) et/ou des agents de couplage qui sont chimiquement similaires ou ont un ou 30 plusieurs groupes chimiques identiques. Des exemples spécifiques supplémentaires d'agents de couplage, par leurs noms de marque, comprennent, non exclusivement, VP Si 363 de Evonik Industries. Il est admis que toute combinaison d'élastomères, d'additifs et de mélanges-maîtres supplémentaires peut être ajoutée au produit asséché, par exemple dans un dispositif de mélangeage.

[0093] En option, le produit asséché peut être mastiqué en utilisant un mélangeur interne, tel qu'un mélangeur Banbury ou Brabender. Le produit asséché peut d'abord être amené à une teneur en humidité comprise d'environ 3 % en poids à environ 40 % en poids,

par exemple d'environ 5 % en poids à environ 20 % en poids, ou d'environ 20 % en poids à environ 30 % en poids. La teneur en humidité peut être obtenue en asséchant jusqu'au niveau souhaité ou en asséchant les miettes de produit asséché jusqu'à une teneur en humidité intermédiaire au cours de la première étape, puis en réduisant encore la teneur en 5 humidité en chauffant le produit asséché résultant ou en laissant l'eau s'évaporer du produit asséché à température ambiante ou par d'autres procédés familiers aux hommes du métier. Le produit asséché peut être ensuite asséché dans un mélangeur interne jusqu'à un niveau d'humidité souhaité ou une entrée d'énergie mécanique est obtenue. Le produit asséché peut être mastiqué jusqu'à ce qu'il atteigne une température prédéterminée, laissé 10 à refroidir, puis replacé dans le mélangeur interne une ou plusieurs fois pour conférer une énergie supplémentaire au matériau. Des exemples de température comprennent d'environ 140 °C à environ 180 °C, par exemple d'environ 145 °C à environ 160 °C ou d'environ 150 °C à environ 155 °C. Le produit asséché peut être tiré en feuilles dans un broyeur à rouleaux après chaque mastication dans le mélangeur interne. En alternative ou en 15 supplément, le produit asséché qui a été mastiqué dans un mélangeur Banbury ou Brabender peut être encore mastiqué dans un broyeur ouvert.

[0094] En option, le produit mastiqué peut être encore traité dans un broyeur ouvert. Le produit mastiqué peut être évacué du dispositif de mélangeage continu sous forme d'une longueur d'extrudat et peut être coupé dans des longueurs plus courtes avant 20 d'être introduit dans le broyeur ouvert. Le produit mastiqué peut en option être introduit dans le broyeur ouvert par l'intermédiaire d'un convoyeur. Le convoyeur peut être une bande transporteuse, une conduite, un tuyau ou tout autre moyen adapté pour le transport du produit mastiqué, depuis un dispositif de mélangeage continu vers un broyeur ouvert. Le broyeur ouvert peut comprendre une paire de rouleaux qui peut être éventuellement 25 chauffée ou refroidie pour améliorer le fonctionnement du broyeur ouvert. D'autres paramètres fonctionnels du broyeur ouvert peuvent inclure la distance d'écartement entre les rouleaux, la hauteur de banc, c'est-à-dire le réservoir de matériau dans l'espace entre les rouleaux et au-dessus de ceux-ci, et la vitesse de chaque rouleau. La vitesse de chaque rouleau et la température du fluide utilisé pour refroidir chaque rouleau peuvent être 30 contrôlées indépendamment pour chaque rouleau. La distance d'écartement peut être comprise d'environ 3 mm à environ 10 mm ou d'environ 6 mm à environ 8 mm. La vitesse du rouleau peut être comprise d'environ 15 tr/min à environ 70 tr/min et les rouleaux peuvent rouler l'un vers l'autre par rapport au côté d'entrée du broyeur. Le rapport de friction, le rapport entre la vitesse du rouleau de collecte, par ex., le rouleau sur lequel le 35 produit mastiqué est collecté, et celle du rouleau de retour, peuvent être compris d'environ 0,9 à environ 1,1. Le fluide utilisé pour refroidir les rouleaux peut être à une température comprise d'environ 35°C à environ 90°C, par exemple d'environ 45°C à environ 60 °C,

d'environ 55 °C à environ 75°C ou d'environ 70°C à environ 80°C. En plus du contrôle du fonctionnement du broyeur ouvert pour fournir un niveau souhaité de mastication et de dessiccation au produit mastiqué, il est également souhaitable que la sortie du broyeur ouvert collecte sur le rouleau de collecte sous forme de feuille lisse. Sans être lié à une théorie particulière, on estime que les températures du rouleau du refroidisseur facilitent cet objectif. Le broyeur ouvert peut réduire la température du produit mastiqué à une température approximative comprise entre 110 °C et 140 °C. Le temps de résidence du produit mastiqué dans le broyeur peut être déterminé en partie par la vitesse du rouleau, la distance d'écartement et la quantité de mastication et de séchage souhaitée et peut être compris d'environ 10 à 20 minutes pour un matériau qui a déjà été mastiqué, par exemple, dans un mélangeur continu à deux rotors.

[0095] L'homme du métier considérera que différentes combinaisons de dispositifs peuvent être utilisées pour fournir la mastication et la dessiccation à une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice produite selon les différents modes de réalisation. Selon les dispositifs utilisés, il peut être souhaitable de les utiliser dans des conditions différentes de celles décrites ci-dessus pour conférer des quantités variables de travail et de dessiccation au matériau. De plus, il peut être souhaitable d'utiliser plus d'un type particulier de dispositif, par ex., un broyeur ouvert ou un mélangeur interne, en série ou de passer le produit mastiqué dans un dispositif donné plus d'une fois. Par exemple, le produit mastiqué peut être passé dans un broyeur ouvert deux ou trois fois ou plus ou passé dans deux ou trois broyeurs ouverts ou plus en série. Dans le dernier cas, il peut être souhaitable de faire fonctionner chaque broyeur ouvert dans différentes conditions d'exploitation, par ex., vitesse, température, entrée d'énergie différente (par ex., plus élevée), etc. Le produit mastiqué peut être passé dans un, deux ou trois broyeurs ouverts après avoir été mastiqué dans un broyeur interne.

[0096] Le composite d'élastomère vulcanisable peut être utilisé pour produire un élastomère ou un produit contenant du caoutchouc. En option, le composite d'élastomère peut être utilisé dans différentes parties d'un pneumatique ou produit pour être utilisé dans ces différentes parties, par exemple, des pneumatiques, des bandes de roulement, des parois latérales, un parement métallique pour pneumatiques et une gomme contact pour pneumatiques réchappés. En alternative ou en ajout, le composite d'élastomère peut être utilisé dans ou fabriqué pour être utilisé dans des flexibles, des joints d'étanchéité, des joints, des articles anti-vibration, des chenilles, des patins pour équipement à chenilles, comme des bulldozers, etc., des supports de moteur, des stabilisateurs pour tremblement de terre, des équipements de mine tels que des tamis, des revêtements pour équipement d'exploitation minière, des bandes transporteuses, des revêtements de goulotte, des revêtements à bouillie, des composants de pompe à bouillie, tels que des turbines, des

- sièges de soupape, des corps de soupape, des moyeux de piston, des tiges de piston, des plongeurs, des turbines pour différentes applications, telles que des turbines de mélange de bouillies et des turbines de pompe à bouillie, des revêtements de moulin broyeur, des cyclones et des hydrocyclones, des joints d'expansion, des équipements marins, tels que
- 5 des revêtements pour pompes (par ex., des pompes de dragage ou des pompes de moteur hors-bord), des flexibles (par ex., des flexibles de dragage et des flexibles de moteur hors-bord) et d'autres équipements marins, des joints d'arbre pour applications marines, pétrolières, aérospatiales et autres, des arbres de propulseur, des revêtements de canalisation pour transporter, par ex., des sables bitumineux et/ou des sables asphaltiques,
- 10 et d'autres applications dans lesquelles la résistance à l'abrasion et/ou des propriétés dynamiques améliorées sont souhaitées. Après la vulcanisation, le composite d'élastomère vulcanisé peut être utilisé dans des rouleaux, des cames, des arbres, des conduites, des bagues de bande de roulement pour véhicules, ou d'autres applications dans lesquelles une résistance à l'abrasion et/ou des propriétés dynamiques améliorées sont souhaitées.
- 15 **[0097]** Des techniques de formulation traditionnelles peuvent être utilisées pour combiner des agents de vulcanisation et d'autres additifs connus dans l'art, notamment des additifs présentés ci-dessus en rapport avec le produit asséché, avec le composite d'élastomère vulcanisable, selon l'usage souhaité. Après un tel mélangeage, le matériau reste vulcanisable jusqu'à ce tout soufre ou agent de réticulation incorporé dans le
- 20 composite d'élastomère forme un degré souhaité de réticulation dans le matériau, par exemple lors du réchauffage à une température adaptée, par ex., 105 °C, pendant une durée souhaitée, par ex., une durée permettant d'obtenir 90 % de vulcanisation, mesurée par un rhéomètre de caoutchouc traditionnel. De préférence, le composite d'élastomère atteint un indice de gonflement compris d'environ 1,80 à environ 2,20 pendant la
- 25 vulcanisation, par exemple environ 1,90 à environ 2,10 ou environ 1,95 à environ 2,05. L'homme du métier reconnaîtra que l'indice de gonflement peut être ajusté par le choix de l'accélérateur, la quantité d'accélérateur et de soufre, la durée de vulcanisation et le rapport accélérateur-soufre. Le rapport accélérateur-soufre influence également les types de réticulations présentes dans le caoutchouc. Des accélérateurs adaptés, ainsi que des
- 30 informations sur la cinétique de la réaction, comprennent ceux répertoriés dans le document Vanderbilt Rubber Handbook, publié par the RT Vanderbilt Company, Inc. (14th ed, 2010) et le manuel Bayer Manual for the Rubber Industry, Bender et al., Bayer AG, 1993.
- [0098]** La présente invention concerne en outre un composite d'élastomère vulcanisable ou vulcanisé formé par un ou plusieurs des procédés décrits dans le présent document.
- [0099]** Sauf indication contraire, toutes les proportions de matériau indiquées en

pourcentage dans le présent document sont en pourcentage en poids.

[0100] La présente invention va être davantage clarifiée par les exemples suivants qui ne sont donnés qu'à titre illustratif.

5

EXEMPLES

- [0101] Dans ces exemples, le « latex de plantation » était du latex de plantation (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaisie) ayant une teneur en caoutchouc sec d'environ 30 % en poids. Le « latex concentré » était un latex concentré (degré élevé en ammoniac de Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaisie ou de Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio) dilué à environ 50 % pour une teneur en caoutchouc sec d'environ 30 % en poids en utilisant soit de l'eau pure, soit de l'eau contenant entre 0,6 % en poids et 0,7 % en poids d'ammoniac. Sauf indication contraire, la « silice » était de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP de Solvay USA Inc., Cranbury, NJ (anciennement Rhodia).
- [0102] **Analyse thermogravimétrique.** Les niveaux réels de charge en silice ont été déterminés par analyse thermogravimétrique (TGA) suivant le procédé ISO 6231.
- [0103] **Teneur en eau du produit.** Le matériau de test a été découpé en morceaux cotés et chargés dans une balance d'humidité (par ex., modèle MB35 et modèle MB45 ; Ohaus Corporation, Parsippany NJ) pour être mesuré. La teneur en eau a été mesurée à 130 °C pendant une durée comprise entre 20 et 30 minutes jusqu'à ce que l'échantillon testé ait atteint un poids uniforme.
- [0104] **Potentiel zéta de la bouillie.** Dans ces exemples, le potentiel zéta des bouillies particulaires a été mesuré en utilisant un ZetaProbe Analyzer™ de Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Floride USA. Avec une technologie électroacoustique multi-fréquence, le ZetaProbe mesure le potentiel zéta directement à des concentrations de particules pouvant atteindre 60 % en volume. L'instrument a d'abord été étalonné en utilisant le fluide d'étalonnage KSiW fourni par Colloidal Dynamics (2,5 mS/cm). Un échantillon de 40 g a ensuite été placé dans une coupelle de 30 ml en Teflon (référence n°A80031) avec un agitateur, puis la coupelle a été placée sur une base d'agitation (référence n°A80051) à une vitesse d'agitation de 250 tr/min. La mesure a été effectuée en utilisant une sonde à immersion 173 dans un mode monopoint avec un cycle à 5 points à température ambiante (environ 25 °C). Les données ont été analysées en utilisant le logiciel ZP version 2.14c Polar™ fourni par Colloidal Dynamics. Les valeurs du potentiel zéta peuvent être négatives ou positives selon la polarité de charge des particules. L'amplitude du potentiel zéta correspond à la valeur absolue (par ex., une valeur de potentiel zéta de -35 mV a une amplitude supérieure à une valeur de potentiel zéta de -20 mV). L'amplitude du potentiel zéta reflète le degré de répulsion électrostatique entre des

particules de charge similaire dans la dispersion. Plus l'amplitude du potentiel zéta est élevée, plus les particules dans la dispersion sont stables. Les mesures du potentiel zéta ont été prises sur des bouillies de silice particulaire préparées selon la description ci-dessous.

- 5 **[0105]** De la silice sèche a été pesée et combinée avec de l'eau désionisée en utilisant un baquet de 19 litres (5 gallons) et un mélangeur de laboratoire vertical à fort cisaillement avec un agitateur enveloppé (Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA ; fonctionnant entre 5 200 et 5 400 tr/min pendant 30 à 45 minutes). Une fois la silice grossièrement dispersée dans l'eau et capable d'être pompée, la bouillie 10 de silice a été transférée par une pompe péristaltique (système Masterflex 7592-20 – entraînement et contrôleur, tête de pompe 77601-10 utilisant une tubulure I/P 73 ; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) dans une boucle de mélange avec un mélangeur en ligne rotor-stator à fort cisaillement (Silverson Model 150LB situé après la pompe péristaltique, fonctionnant à 60 Hz) dans un réservoir à cycle (cuve à orifice inférieur convexe de 15 113 litres (30 gallons)) et a été concassée pour décomposer encore les agglomérats de silice et tout granule de silice restant. La bouillie dans le réservoir à cycle a ensuite été mise en circulation à un débit de 2 l/min en utilisant la même pompe péristaltique dans la boucle de mélange pendant une durée suffisante pour une rotation d'au moins 5 à 7 fois le volume total de bouillie (>45 minutes) pour s'assurer que tous les agglomérats de silice ont 20 été correctement concassés et distribués. Un mélangeur vertical (Ika Eurostar power control visc-P7 ; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) avec une lame à ancre à faible cisaillement tournant à environ 60 tr/min a été utilisé dans le réservoir à cycle pour prévenir la gélification ou la sédimentation des particules de silice. Un acide (acide formique ou acide acétique, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) ou un sel (nitrate de 25 calcium, chlorure de calcium, acétate de calcium ou sulfate d'aluminium, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) a été ajouté à la bouillie dans le réservoir à cycle après concassage. La quantité de silice dans la bouillie et le type et la concentration d'acide ou de sel sont indiqués dans les exemples spécifiques ci-dessous.

- 30 **[0106]** **Procédé illustratif A.** Aux endroits indiqués dans les exemples ci-dessous, un procédé a été exécuté en utilisant le procédé illustratif A. Dans le procédé A, de la silice sèche précipitée et de l'eau (eau du robinet filtrée pour retirer la matière particulaire) ont été mesurées et combinées, puis concassées dans un broyeur à rotor-stator pour former de la bouillie de silice et la bouillie de silice a été encore concassée dans un réservoir d'alimentation en utilisant un agitateur et un autre broyeur à rotor-stator. La bouillie de silice 35 a ensuite été transférée dans un réservoir à cycle équipé de deux agitateurs. La bouillie de silice a été remise en circulation depuis le réservoir à cycle dans un homogénéisateur, puis remise dans le réservoir à cycle. Une solution d'acide (acide formique ou acide acétique,

qualité industrielle fournie par Kong Long Huat Chemicals, Malaisie) ou de sel (nitrate de calcium, qualité industrielle fournie par Mey Chern Chemicals, Malaisie) a ensuite été pompée dans le réservoir à cycle. La bouillie a été maintenue sous forme dispersée par agitation et, éventuellement, au moyen de la boucle de recirculation dans le réservoir à cycle. Après une période adaptée, la bouillie de silice a été introduite dans une zone de réaction confinée (13), telle que celle illustrée sur la figure 1a, au moyen d'un homogénéisateur. La concentration de silice dans la bouillie et la concentration d'acide ou de sel sont indiquées dans les exemples spécifiques ci-dessous.

[0107] Le latex a été pompé avec une pompe péristaltique (à moins d'environ 40 psig de pression) par la seconde entrée (11) dans la zone de réaction (13). Le débit de latex a été ajusté entre 300 et 1 600 kg de latex/h environ afin d'obtenir la cadence de production et les niveaux de charge en silice souhaités dans le produit résultant. La bouillie homogénéisée contenant l'acide ou le sel ou une combinaison d'acide et de sel, a été pompée sous pression depuis l'homogénéisateur vers une buse (diamètre interne (DI) compris entre 0 cm (0,060") et 0,33 cm (0,130") (3a), représentée par la première entrée (3) illustrée sur la figure 1(a), de telle sorte que la bouillie soit introduite en un jet à grande vitesse dans la zone de réaction. Au contact avec le latex dans la zone de réaction, le jet de bouillie de silice s'écoulant à une vitesse comprise entre 25 et 120 m/s a entraîné le latex s'écoulant entre 1 ms et 11 m/s. Dans des exemples qui ont produit avec succès un composite d'élastomère selon des modes de réalisation de la présente invention, l'impact de la bouillie de silice sur le latex a provoqué un mélange intime des particules de silice avec les particules de caoutchouc du latex, et le caoutchouc a coagulé, transformant la bouillie de silice et le latex en un matériau comprenant une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice contenant entre 40 et 95 % en poids d'eau, sur la base du poids total du matériau, piégée dans le matériau. Des ajustements ont été apportés au débit de bouillie de silice (500-1 800 kg/h) ou au débit de latex (300-1 800 kg/h), ou aux deux, pour modifier les rapports silice-caoutchouc (par ex., 15-180 phr de silice) dans le produit final et pour obtenir la cadence de production souhaitée. Les cadences de production (base de matière sèche) étaient comprises entre 200 et 800 kg/h. Des teneurs en silice spécifiques (par analyse TGA) dans le caoutchouc après assèchement et séchage du matériau sont répertoriées dans les exemples ci-dessous.

[0108] **Procédé A Assèchement.** Le matériau a été déchargé de la zone de réaction à la pression atmosphérique à un débit compris entre 200 et 800 kg/h (poids sec) dans une extrudeuse d'assèchement (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH). L'extrudeuse (D.I. de 21,59 cm (8,5 pouces)) était équipée d'une matrice ayant différentes configurations de boutons de perforation et actionnée à une vitesse de rotor typique comprise entre 90 et 123 tr/min, une pression de matrice comprise entre 400 et 1 300 psig

et une puissance comprise entre 80 et 125 kW. Dans l'extrudeuse, le caoutchouc contenant la silice a été comprimé et l'eau extraite d'un fût à fentes de l'extrudeuse. Un produit asséché contenant typiquement entre 15 et 60 % en poids d'eau a été obtenu à la sortie de l'extrudeuse. Le produit asséché a ensuite subi le procédé A Séchage et refroidissement ou

5 a été encore asséché en utilisation le procédé d'assèchement du procédé B, puis a subi le procédé B Séchage et refroidissement décrit ci-dessous, comme indiqué dans le tableau 5.

[0109] **Procédé A Séchage et refroidissement.** Aux endroits indiqués, le produit asséché a été déposé dans un dispositif de mélangeage continu (mélangeur continu Farrel (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT ; avec 7 et 15 rotors) où il a été séché, mastiqué et 10 mélangé avec 1 à 2 phr d'anti-oxydant (par ex., 6PPD de Flexsys, St. Louis, MO) et éventuellement un agent de couplage silane (par ex., silane NXT, fourni par Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY ; 8 % en poids de silane sur la base du poids de silice). La température de la chemise d'eau du FCM a été réglée à 100 °C et la température du FCM au niveau de l'orifice de sortie était comprise entre 140 et 180 °C. La 15 teneur en humidité du composite d'élastomère mastiqué et asséché sortant du FCM était comprise entre 1 % en poids et 5 % en poids. Le produit a été encore mastiqué et refroidi dans un broyeur ouvert. Une feuille de caoutchouc du composite d'élastomère a été coupée directement depuis le broyeur ouvert, laminée et refroidie à l'air.

[0110] **Procédé illustratif B.** Aux endroits indiqués dans les exemples ci-dessous, 20 un procédé illustratif a été effectué en utilisant le procédé illustratif B. Dans le procédé B, de la silice sèche a été pesée et combinée à de l'eau désionisée en utilisant un baquet de 19 litres (5 gallons) et un mélangeur de laboratoire vertical à fort cisaillement avec agitateur enveloppé (Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA ; fonctionnant entre 5 200 et 5 400 tr/min pendant 30 à 45 minutes). Une fois la silice 25 grossièrement dispersée dans l'eau et capable d'être pompée, la bouillie de silice a été transférée par une pompe péristaltique (système Masterflex 7592-20 – entraînement et contrôleur, tête de pompe 77601-10 utilisant une tubulure I/P 73 ; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) dans une boucle de mélange avec un mélangeur en ligne rotor-stator à fort cisaillement (Silverson Model 150LB situé après la pompe péristaltique, fonctionnant à 30 60 Hz) dans un réservoir à cycle (cuve à orifice inférieur convexe de 113 litres (30 gallons)) et a été concassé pour décomposer encore les agglomérats de silice et tout granule restant. La bouillie dans le réservoir à cycle a ensuite été mise en circulation à un débit de 2 l/min dans la boucle de mélange pendant une durée suffisante pour une rotation d'au moins 5 à 7 fois le volume total de bouillie (>45 minutes) pour s'assurer que tous les 35 agglomérats de silice ont été correctement concassés et distribués. Un mélangeur vertical (Ika Eurostar power control visc-P7 ; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) avec une lame à ancre à faible cisaillement tournant à environ 60 tr/min a été utilisé dans le réservoir à cycle

pour prévenir la gélification ou la sédimentation des particules de silice. Un acide (acide formique ou acide acétique, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) ou un sel (nitrate de calcium, chlorure de calcium, acétate de calcium ou sel de sulfate d'aluminium, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) a été ajouté à la bouillie dans le réservoir à cycle après concassage. La quantité de silice dans la bouillie et le type et la concentration d'acide ou de sel sont indiqués dans le tableau 5 pour les exemples spécifiques ci-dessous.

[0111] Le latex a été pompé en utilisant une pompe péristaltique (système Masterflex 7592-20 – entraînement et contrôleur, tête de pompe 77601-10 utilisant une tubulure I/P 73 ; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) par une seconde entrée (11) et dans la zone de réaction (13) configurée de façon similaire à celle illustrée sur la figure 1(b). Le débit de latex a été ajusté d'environ 25 kg/h à environ 250 kg/h afin de modifier les rapports silice-caoutchouc des composites d'élastomère.

[0112] Une fois la silice bien dispersée dans l'eau, la bouillie a été pompée depuis le réservoir à cycle dans une pompe doseuse à diaphragme (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) par un amortisseur de pulsations (pour réduire l'oscillation de pression due à l'action du diaphragme) dans la zone de réaction ou le réservoir à cycle via un connecteur de recyclage en T. Le sens de la bouillie a été contrôlé par des clapets à bille pneumatiques, l'un dirigeant la bouillie vers la zone de réaction et l'autre la dirigeant vers le réservoir à cycle. Une fois la bouillie de silice prête à être mélangée avec le latex, la ligne alimentant la première entrée (3) vers la zone de réaction a été mise sous une pression comprise entre 100 et 150 psig en fermant les deux clapets. Le clapet à bille dirigeant la bouillie vers la zone de réaction a été ensuite ouvert et la bouillie sous pression a été amenée vers une buse (DI compris entre 0,05 cm (0,020") et 0,17 cm (0,070")) illustrée à la figure 1(b) à une pression initiale comprise entre 100 psig et 150 psig, de telle sorte que la bouillie a été introduite sous forme de jet à grande vitesse dans la zone de réaction. Au contact avec le latex dans la zone de réaction, le jet de bouillie de silice s'écoulant à une vitesse comprise entre 15 et 80 m/s a entraîné le latex s'écoulant entre 0,4 ms et 5 m/s. Dans des exemples qui ont produit avec succès un composite d'élastomère selon des modes de réalisation de la présente invention, l'impact de la bouillie de silice sur le latex a provoqué un mélange intime des particules de silice avec les particules de caoutchouc du latex, et le caoutchouc a coagulé, transformant la bouillie de silice et le latex en un composite d'élastomère comprenant des particules de silice et entre 40 et 95 % en poids d'eau piégée dans une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. Des ajustements ont été apportés au débit de bouillie de silice (de 40 à 80 kg/h) ou au débit de latex (de 25 à 300 kg de latex/h), ou aux deux, pour modifier les rapports silice-caoutchouc (par ex., entre 15 et 180 phr de silice) dans le produit final et pour obtenir les cadences de production souhaitées (entre 30 kg/h et 200 kg/h sur la base de matière

sèche). Les teneurs spécifiques du rapport silice-caoutchouc (phr) après assèchement et séchage sont répertoriées dans les exemples ci-dessous.

[0113] Procédé B Assèchement.

[0114] Le matériau déchargé depuis la zone de réaction a été recouvert et 5 intercalé entre deux plaques d'aluminium à l'intérieur d'un bac. Le « sandwich » a été ensuite inséré entre deux plateaux d'une presse hydraulique. Avec une pression de 2 500 psig exercée sur les plaques d'aluminium, l'eau piégée à l'intérieur du produit de caoutchouc a été éliminée. Si nécessaire, la matière pressée a été pliée en un morceau 10 plus petit et le procédé de pressage a été répété en utilisant la presse hydraulique jusqu'à ce que la teneur en eau du produit de caoutchouc soit inférieure à 40 % en poids.

[0115] **Procédé B Séchage et refroidissement.** Le produit asséché a été placé dans un mélangeur Brabender (300 cm³) pour séchage et mastication pour former un composite d'élastomère asséché et mastiqué. Une quantité suffisante de matériau asséché 15 a été chargée dans le mélangeur pour recouvrir les rotors. La température initiale du mélangeur a été réglée sur 100 °C et la vitesse du rotor était généralement de 60 tr/min. L'eau restant dans le produit asséché a été convertie en vapeur et évaporée hors du mélangeur pendant le procédé de mélange. Comme le matériau dans le mélangeur s'est dilaté du fait de l'évaporation, le trop-plein de matériau a été éliminé selon les besoins. 20 L'agent de couplage silane (silane NXT, fourni par Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY ; 8 % en poids de silane sur la base du poids de silice) et/ou l'anti-oxidant (6-PPD, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p- phénylénédiamine, Flexsys, St. Louis, MO) ont été éventuellement ajoutés au mélangeur lorsque la température du mélangeur était supérieure à 140 °C. Lorsque la température du mélangeur a atteint 160 °C, le matériau à l'intérieur du mélangeur a été maintenu entre 160 °C et 170 °C en faisant varier la vitesse du rotor 25 pendant 2 minutes avant de décharger le matériau. Le composite d'élastomère mastiqué et asséché a ensuite été traité dans un broyeur ouvert. La teneur en humidité du matériau sorti du broyeur était généralement inférieure à 2 % en poids.

[0116] Préparation des composés de caoutchouc.

[0117] Le composite d'élastomère obtenu par l'un des procédé décrits ci-dessus a 30 été composé selon la formulation du tableau A et la procédure décrite dans le tableau B. Pour les composites élastomère-silice dans lesquels du silane ou un anti-oxydant a été ajouté pendant le séchage, la composition de composé finale est celle indiquée dans le tableau A. La quantité de l'agent de couplage silane et/ou de l'anti-oxydant pendant le mélangeage a été ajustée en conséquence.

Tableau A

Ingrédient	phr
NR dans le composite	100
Silice dans le composite	S
6PPD* (antioxydant)	2,0
Silane (silane NXT**)	0,08 x (silice phr)
ZnO	4
Acide stéarique	2
DPG***	1,5
Durcisseur Rite® BBTS****	1,5
Soufre	1,5

*N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylénediamine (Flexsys, St. Louis, MO)

5 **composant actif principal: S-(3-(triéthoxysilyl)propyl)octanéthioate (Momentive, Friendly, WV)

*** DiphénylGuanidine (Akrochem, Akron, OH)

****N-tert-Butylbenzothiazole-2-sulphénamide (Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH)

10 NR = caoutchouc naturel

 S = comme indiqué

Tableau B

	Durée (min)	Opération
Étape 1		Mélangeur Brabender (300 cm ³), facteur de remplissage 65 %, 60 tr/min, 100°C
	0	Ajouter le composite caoutchouc-silice
	1	Ajouter l'agent de couplage silane, si nécessaire
		Maintenir pendant 2 minutes en commençant à 150°C
	2	Balayer et ajouter 6PPD et mélanger pendant 1 minute supplémentaire à 150 °C
	3	Balayer
		Décharger, 160°C
Étape 2		Passer dans un broyeur à rouleaux 6x
		Mélangeur Brabender (300 cm ³), facteur de remplissage 63 %, 60 tr/min, 100°C
	0	Ajouter le composé de l'étape 1
	1	Ajouter de l'oxyde de zinc et de l'acide stéarique
	2	Balayer
Étape 3	4	Décharger, 150°C
		Passer dans un broyeur à rouleaux 6x
		Mélangeur Brabender (300 cm ³), facteur de remplissage 63 %, 60 tr/min, 100°C
	0,5	Balayer
	1	Décharger

	Durée (min)	Opération
		Broyeur à rouleaux pendant une minute pour bande adéquate. Retirer et effectuer 6 rouleaux finaux. Effeuiller jusqu'à l'épaisseur requise.

[0118] La vulcanisation a été effectuée dans une presse chauffée réglée à 150 °C pendant une durée déterminée par un rhéomètre à caoutchouc traditionnel (c'est-à-dire, T90 + 10 % de T90, où T90 est la durée pour obtenir 90 % de vulcanisation).

5

[0119] **Propriétés des composés de caoutchouc/silice.**

[0120] L'allongement à rupture de la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice a été déterminé en étirant manuellement le matériau récupéré dans la zone de réaction par rapport à une échelle de longueur mesurée jusqu'à sa rupture. Les propriétés de traction des échantillons vulcanisés (T300 et T100, allongement à rupture, résistance à la traction) ont été mesurées selon la norme ASTM D-412. La tangente delta 60° a été déterminée en utilisant un balayage sous contrainte dynamique en torsion entre 0,01 % et 60 % à 10 Hz et 60 °C. La tangente δ_{max} (appelée tangente delta 60 dans les tableaux ci-dessous) a été prise comme valeur maximale de la tangente δ dans cette plage de contraintes.

15

Exemple comparatif 1

[0121] Des composés silice-élastomère secs mélangés ont été préparés avec du caoutchouc naturel SMR 20 (Hokson Rubber) et de la silice Z1165 en utilisant la formulation du tableau A, dans laquelle le silane NXT a été utilisé, et le protocole de mélangeage du tableau 1. Des échantillons ont été vulcanisés comme décrits ci-dessus. Les propriétés mécaniques des vulcanisats résultants sont répertoriées dans le tableau 2.

Tableau 1

	Durée (min)	Opération
Étape 1		Mélangeur Brabender (300 cm ³), facteur de remplissage 65 %, 60
	0	Ajouter NR
	0,5	Ajouter silice et silane (prémélangés)
		Maintenir pendant 2 minutes entre 160 et 170°C
		Ajouter 6PPD et mélanger pendant 1 minute supplémentaire entre 160 et 170°C
		Balayer, mélanger pendant 1 minute supplémentaire entre 160 et 170 °C
		Décharger
		Broyer dans un broyeur à rouleaux en utilisant 6 rouleaux d'extrémité
Étape 2		Mélangeur Brabender (300 cm ³), facteur de remplissage 63 %, 60 tr/min, 80 °C
	0	Ajouter le composé de l'étape 1
	0,5	Ajouter de l'oxyde de zinc et de l'acide stéarique
	1,5	Balayer, mélanger pendant 1 minute supplémentaire entre 140 et 150°C
	3	Décharger
		Broyer dans un broyeur à rouleaux en utilisant 6 rouleaux d'extrémité
Étape 3		Mélangeur Brabender (300 cm ³), facteur de remplissage 60 %, 60
	0	Ajouter le composé de l'étape 2, le soufre et les accélérateurs
	0,5	Balayer
	1	Décharger
		Broyer à rouleaux pendant une minute pour bande adéquate. Retirer et effectuer 6 rouleaux finaux Effeuiller jusqu'à l'épaisseur requise.

Tableau 2

Numéro d'exemple	Charge de silice (phr)	T300/T100	Tan delta 60	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%) Résistance à la traction (MPa)
C1	33	5,27	0,038	33	17 560
C2	38	4,53	0,079	37	21 963
C3	47	4,79	0,089	32	17 807
C4	51	4,38	0,099	34	20 340
C5	56	4,58	0,106	31	16 717
C6	61	4,23	0,121	31	16 663
C7	65	4,40	0,134	29	15 077
C8	70	4,05	0,153	28	14 858
C9	74	4,13	0,162	26	13 517

5 [0122] Exemple 2.

[0123] Une bouillie de silice avec 27,8 % en poids de silice Zeosil® 1165 a été préparée comme décrit ci-dessus pour la méthode de test du potentiel zêta de la bouillie. La bouillie a ensuite été diluée en utilisant soit de l'eau désionisée, soit un surnageant obtenu par l'ultracentrifugation des 27,8 % en poids de bouillie pour fabriquer une série de bouillies de silice à différentes concentrations de silice. Le potentiel zêta des différentes bouillies de silice a été mesuré pour montrer la relation entre la concentration de silice dans la bouillie et le potentiel zêta de la bouillie. Le potentiel zêta de la bouillie de silice, comme indiqué dans le tableau 3A, semble dépendre de la concentration de silice lorsque la bouillie de silice est fabriquée en utilisant de l'eau désionisée. En revanche, comme indiqué dans le tableau 3B, lorsque la bouillie a été diluée en utilisant le surnageant obtenu de l'ultracentrifugation des 27,8 % en poids de bouillie, le potentiel zêta est resté globalement le même à différentes concentrations de silice.

Table 3A

Potentiel zêta de la bouillie de silice fabriquée en utilisant de l'eau désionisée

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage massique)	6 %	10 %	15 %	20 %	22 %	25 %
Potentiel zêta (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

5

Table 3B

Potentiel zêta de la bouillie de silice obtenue par la dilution de 27,8 % en poids de bouillie de silice en utilisant le surnageant des 27,8 % en poids de bouillie de silice.

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage massique)	6 %	22 %
Potentiel zêta (mV)	-31,5	-31,4
pH	4,86	4,79

10

[0124] Ce résultat montre qu'une augmentation de l'amplitude du potentiel zêta lorsque de telles bouillies de silice sont diluées avec de l'eau désionisée est principalement due à la réduction de la force ionique de la bouillie. Les ions de la bouillie de silice sont supposés provenir des sels résiduels présents dans la silice issue du procédé de fabrication des particules de silice. L'amplitude élevée du potentiel zêta des bouillies de silice (toujours supérieur à 30 mV) indique que la silice a une stabilité électromagnétique élevée dans la bouillie.

[0125] **Exemple 3.**

[0126] L'effet de l'ajout de sel ou d'acide à différentes concentrations à des bouillies de silice sur le potentiel zêta de ces bouillies est décrit dans le tableau 4. Les bouillies ont été préparées dans de l'eau désionisée par la méthode de test Slurry Zeta Potential décrite ci-dessus. Les données résumées dans le tableau 4 décrivent la dépendance du potentiel zêta des bouillies liquides de silice et des bouillies liquides de silice déstabilisée sur la concentration de silice, la concentration de sel et la concentration d'acide. L'ajout de sel ou d'acide à la

25

bouillie de silice réduit l'amplitude du potentiel zéta et ainsi la stabilité de la bouillie de silice. Comme indiqué dans le tableau 4, le potentiel zéta dépend principalement de la concentration de sel ou d'acide dans la bouillie ou la bouillie déstabilisée et non de la concentration de silice.

5

Tableau 4

Potentiel zéta de la bouillie déstabilisée de silice à différentes concentrations de bouillie, concentrations de sel et concentrations d'acide.

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage en masse)	[CaCl ₂] (mM)	[acide acétique] (mM)	[acide formique] (mM)	Zéta (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	1 857	0	-12,7	ND
6,0	0	27	0	-33,6	3,84

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage en masse)	[CaCl ₂] (mM)	[acide acétique] (mM)	[acide formique] (mM)	Zêta (mV)	pH
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	1 963	-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 = non déterminé.

[0127] Les résultats indiqués dans le tableau 4 décrivent la dépendance du potentiel zêta des bouillies de silice et des bouillies de silice déstabilisée sur la concentration d'acide acétique et la concentration de silice. Les données montrent que les valeurs du potentiel zêta dépendent plus de la concentration d'acide que de la concentration de silice. Une relation similaire entre le potentiel zêta et la concentration d'acide et la concentration de silice est observée avec l'acide formique. À une concentration donnée, l'acide formique réduit plus l'amplitude du potentiel zêta que l'acide acétique. Comme indiqué dans le tableau 4, une combinaison d'acide formique et de chlorure de calcium a été efficace pour réduire l'amplitude

du potentiel zéta. Les résultats indiqués dans le tableau 4 montrent que la stabilité des particules de silice dans la bouillie peut être efficacement réduite par l'ajout d'agents de déstabilisation, comme un acide ou un sel ou une combinaison d'acide et de sel. Des résultats similaires ont été obtenus avec le nitrate de calcium et l'acétate de calcium.

5

[0128] Exemple 4.

[0129] Dans cet exemple, l'importance de la déstabilisation de la dispersion des particules de silice avant la mise en contact la dispersion de silice avec le latex d'élastomère a été établie. Plus précisément, quatre expériences ont été réalisées en utilisant l'appareil de mélange (c) de la figure 1 doté de trois entrées (3, 11, 14) pour introduire jusqu'à trois fluides dans une zone de réaction confinée (13), de sorte qu'un fluide percute les autres fluides selon un angle de 90 degrés par un jet à grande vitesse à une vitesse comprise entre 15 m/s et 80 m/s (voir figure 1(c)). Dans trois des quatre expériences, la silice a été concassée comme décrit ci-dessus dans le procédé B et de l'acide acétique a été éventuellement ajouté comme décrit dans les exemples 4-A à 4-D ci-dessous. La bouillie ou la bouillie déstabilisée a été ensuite mise sous pression entre 100 psig et 150 psig et introduite dans la zone de réaction confinée par l'entrée (3) à un débit volumétrique de 60 litres par heure (l/h) de manière à ce que la bouillie ou la bouillie déstabilisée soit introduite sous forme de jet à grande vitesse à 80 m/s dans la zone de réaction. Simultanément, un concentré de latex de caoutchouc naturel (latex 20 60CX12021, teneur en caoutchouc sec de 31 % en poids, de Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio, dilué dans de l'eau désionisée) a été introduit par la seconde entrée (11) par une pompe péristaltique à un débit volumétrique de 106 l/h et à une vitesse de 1,8 m/s. Ces débits ont été sélectionnés et les flux ont été ajustés pour obtenir un produit de composite d'élastomère comprenant 50 phr (parties par cent parties en poids de caoutchouc sec) de silice. 25 La bouillie de silice ou la bouillie de silice déstabilisée et le latex ont été mélangés en combinant le flux de latex à vitesse réduite et le jet à grande vitesse de bouillie de silice ou de bouillie de silice déstabilisée entraînant le flux de latex dans le jet de bouillie ou de bouillie déstabilisée de silice au point d'impact. La cadence de production (sur une base de matière sèche) a été réglée à 50 kg/h. Les rapports spécifiques réels silice-caoutchouc dans les 30 composites de caoutchouc obtenus avec le procédé sont répertoriés dans les exemples ci-dessous. L'analyse TGA a été effectuée après le séchage selon le procédé du procédé B.

[0130] Exemple 4-A :

[0131] Premier fluide : Une dispersion aqueuse déstabilisée de 25 % en poids de silice 35 avec 6,2 % en poids (ou 1,18 M) d'acide acétique a été préparée comme décrit dans le procédé B ci-dessus. Le potentiel zéta de la bouillie déstabilisée était de -14 mV, ce qui indique que la bouillie était déstabilisée de façon significative par l'acide. La bouillie déstabilisée de silice a été pompée en continu sous pression dans la première entrée (3).

[0132] Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la seconde entrée (11).

[0133] Le premier fluide a percuté le deuxième fluide dans la zone de réaction.

5 [0134] Résultats : Une inversion de phase liquide-solide s'est produite dans la zone de réaction lorsque la bouillie déstabilisée de silice et le latex ont été intimement mélangés par l'entraînement du flux de latex à vitesse lente dans le jet à grande vitesse de bouillie déstabilisée de silice. Pendant le procédé d'entraînement, la silice a été intimement distribuée dans le latex et le mélange a coagulé en une phase solide qui contenait entre 70 % en poids et
10 85 % en poids d'eau. De ce fait, un flux d'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice en forme de ver ou de corde a été obtenu à la sortie de la zone de réaction (15). Le composite était élastique et pouvait être étiré jusqu'à 130 % de la longueur initiale sans rompre. L'analyse TGA sur le produit séché a montré que le composite d'élastomère contenait 58 phr de silice.

15 [0135] **Exemple 4-B :**
[0136] Premier fluide : Une dispersion aqueuse déstabilisée de 25 % en poids de silice avec 6,2 % en poids d'acide acétique a été préparée selon le procédé B décrit ci-dessus. Le potentiel zéta de la bouillie était de -14 mV, ce qui indique que la bouillie était déstabilisée de
20 façon significative par l'acide. La bouillie déstabilisée de silice a été pompée en continu sous pression dans la première entrée (3).

[0137] Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la seconde entrée (11).

25 [0138] Troisième fluide : De l'eau désionisée a été également injectée dans la zone de réaction par la troisième entrée (14) à un débit volumétrique de 60 l/h et une vitesse de 1,0 m/s.

[0139] Les trois fluides sont entrés en contact et se sont percutés dans la zone de réaction.

30 [0140] Résultats : Une inversion de phase liquide-solide s'est produite dans la zone de réaction et une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice en forme de corde ou de ver a été obtenue par la sortie de la zone de réaction. Une quantité significative de liquide trouble contenant de la silice et/ou du latex s'est écoulée par la sortie (7) avec la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. La phase continue de caoutchouc contenant de la silice contenait environ 70 % en poids à environ 75 % en poids d'eau sur la base du poids du composite. L'analyse TGA sur le produit séché a montré
35 que le composite d'élastomère contenait 44 phr de silice. Ainsi, l'ajout d'eau par la troisième entrée a eu un impact négatif sur le procédé, donnant lieu à un produit ayant une teneur plus faible en silice (44 phr contre 58 phr dans l'exemple 4-A) et à des déchets importants.

[0141] Exemple 4-C :

[0142] Premier fluide : Une solution aqueuse d'acide acétique à 10 % en poids sans silice a été préparée. Une alimentation continue de fluide acide a été pompée avec une pompe péristaltique à un débit volumétrique de 60 l/h par la troisième entrée (14) dans la zone de réaction à une vitesse de 1,0 m/s au moment de l'entrée dans la zone de réaction.

[0143] Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la deuxième entrée (11) avec une pompe péristaltique à une vitesse de 1,8 m/s et à un débit volumétrique de 106 l/h.

[0144] Les deux fluides sont entrés en contact et se sont percutés dans la zone de réaction.

[0145] Résultats : Une phase collante de caoutchouc solide en forme de ver a été formée. L'analyse TGA sur le produit séché a montré que la phase de caoutchouc solide ne contenait pas de silice.

[0146] Exemple 4-D :

[0147] Premier fluide : Une dispersion aqueuse déstabilisée de 25 % en poids de silice sans acide acétique a été préparée selon le procédé B décrit ci-dessus. La bouillie de silice a été pompée sous pression continue et introduite par la première entrée (3) à un débit volumétrique de 60 l/h et à une vitesse de 80 m/s au point d'entrée dans la zone de réaction. Le potentiel zéta de la bouillie était de -32 mV, ce qui indique que la silice était dispersée de façon stable dans la bouillie. Ainsi, dans cet exemple 4-D, la bouillie de silice n'a pas été déstabilisée par l'ajout d'acide à la bouillie avant l'impact avec le fluide de latex.

[0148] Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la deuxième entrée (11) avec une pompe péristaltique à une vitesse de 1,8 m/s et à un débit volumétrique de 106 l/h.

[0149] Troisième fluide : Après une période initiale de flux continu des premier et second fluides, une solution aqueuse d'acide acétique à 10 % en poids a été injectée par la troisième entrée (14) dans la zone de réaction à un débit volumétrique passant de 0 à 60 l/h et à une vitesse passant de 0 à 1,0 m/s. Les trois fluides se sont percutés et mélangés dans la zone de réaction.

[0150] Résultats : Initialement, avant l'injection d'acide, aucune phase continue de caoutchouc contenant de la silice ne s'était formée et seul un liquide trouble était observé par la sortie (15) de la zone de réaction. Lors de l'injection d'acide dans la zone de réaction (13), une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice a commencé à se former à mesure de l'augmentation du flux d'acide acétique par la troisième entrée de 0 à 60 l/h. Les matériaux s'écoulant par la sortie contenaient encore une quantité significative de liquide trouble, ce qui indique une quantité importante de déchet. L'analyse TGA du produit sec a montré que la phase continue de caoutchouc contenant de la silice formée dans ce cycle

expérimental ne contenait que 25 phr de silice. Compte tenu des conditions de production sélectionnées et de la quantité de silice utilisée, si la silice avait été incorporée de façon importante dans la phase de caoutchouc contenant de la silice, comme dans l'exemple 4-A, la silice aurait donné lieu à une phase de caoutchouc contenant de la silice comprenant un excès de 50 phr de silice.

[0151] Ces expériences montrent que la bouillie de silice doit être déstabilisée avant l'impact initial avec le latex d'élastomère afin d'obtenir la phase continue de caoutchouc contenant de la silice souhaitée. L'exemple 4-A a permis d'obtenir ce que l'on peut considérer comme une capture efficace de la silice dans la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice, tandis que l'exemple 4-D illustre un procédé comparatif utilisant une bouillie de silice initialement stable et ayant une efficacité inférieure de moitié à l'efficacité de l'exemple 4-A utilisant une bouillie de silice initialement déstabilisée. L'observation d'un liquide trouble quittant le point de sortie de la zone de réaction indique un mélange insuffisant de la silice avec le latex et une proportion inférieure de silice capturée dans la phase continue de caoutchouc. En théorie, dans les procédé comparatifs 4B et 4D, la déstabilisation des fluides a été insuffisante pendant le mélange. Les résultats indiquent en outre que la capture insuffisante de la silice s'est produite lorsqu'un fluide supplémentaire a été ajouté alors que le premier fluide et le deuxième fluide étaient en train de se mélanger ; de telles conditions de procédé génèrent des quantités indésirables de déchet.

20

[0152] **Exemple 5.**

[0153] Dans ces exemples, les procédé pour produire un composite d'élastomère selon divers modes de réalisation de l'invention ont été exécutés dans l'appareil illustré sur la figure 1 ((a) ou (b)) dans diverses conditions comme décrit dans le tableau 5, en utilisant le procédé A ou le procédé B décrit ci-dessus. Les conditions de fonctionnement ont été sélectionnées pour obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice avec les rapports silice-caoutchouc indiqués dans le tableau 5.

Tableau 5

N° Ex	Procédés A/B	Conc.de silice ^a Dans la bouillie (% en masse)	Caout-chouc dans le latex ^b (DRC, % en poids)	NH ₃ dans le latex (% en poids).	Type de sel	% en poids de sel dans la bouillie	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie	Rapport molaire acide/NH ₃
1	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1,00 %	Acétique	3,8 %	1,47
2	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1,00 %	Acétique	3,8 %	1,47

N° Ex	Procédés A/B	Conc.de silice ^a Dans la bouillie (% en masse)	Caout-chouc dans le latex ^b (DRC, % en poids)	NH ₃ dans le latex (% en poids).	Type de sel	% en poids de sel dans la bouillie	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie	Rapport molaire acide/NH ₃
3	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1 %	Acétique	1,8 %	1,29
4	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1 %	Acétique	1,8 %	1,29
5	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1 %	Acétique	1,8 %	1,29
6	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O	0	Acétique	1,8 %	1,29
7	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O	0	Acétique	1,8 %	1,29
8	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O	0	Acétique	1,8 %	1,29
9	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O	0	Formique	1,5 %	2,20
10	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O	0	Formique	1,5 %	2,20
11	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O	0	Formique	1,5 %	2,20
12	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1 %	S/O	0	0,00
13	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1 %	S/O	0	0,00
14	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	CaCl ₂	1 %	S/O	0	0,00
15	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Acétique	1,8 %	1,29
16	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Acétique	1,8 %	1,29
17	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Acétique	1,8 %	1,29
18	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	S/O	0	0,00
19	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	S/O	0	0,00
20	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	S/O	0	0,00
21	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Formique	1,5 %	1,40
22	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Formique	1,5 %	1,40
23	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Formique	1,5 %	1,40
24	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Formique	1,5 %	1,78
25	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Formique	1,5 %	1,78
26	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,35 %	Formique	1,5 %	1,78
27	B	25,0 %	30,5 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00
28	B	25,0 %	30,5 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00
29	B	25,0 %	30,5 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00

N° Ex	Procédés A/B	Conc.de silice ^a Dans la bouillie (% en masse)	Caout-chouc dans le latex ^b (DRC, % en poids)	NH ₃ dans le latex (% en poids).	Type de sel	% en poids de sel dans la bouillie	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie	Rapport molaire acide/NH ₃
30	B	25,0 %	30,5 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00
31	B	20,0 %	30,5 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	0,50 %	S/O		0,00
32	B	20,0 %	30,5 %	0,27 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O		0,00
33	B	25,0 %	33,0 %	0,60 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O		0,00
34	A	20,0 %	31,9 %	0,53 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O	0	0,00
35	A	20,0 %	31,9 %	0,53 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O	0	0,00
36	A	10,0 %	31,9 %	0,53 %	Ca(NO ₃)	0,5 %	S/O	0	0,00
37	A	10,0 %	31,9 %	0,53 %	Ca(NO ₃)	0,5 %	S/O	0	0,00
38	A	20,0 %	32,7 %	0,35 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O		0,00
39	A	16,0 %	31,9 %	0,53 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O		0,00
40	A	18,5 %	30,6 %	0,70 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00
41	A	18,5 %	30,6 %	0,70 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00
42	A	18,5 %	30,6 %	0,70 %	Ca(NO ₃)	0,75 %	S/O	0	0,00
43	A	16,5 %	32,8 %	0,66 %	S/O		acétique	3,61 %	2,46
44	A	16,5 %	30,6 %	0,68 %	S/O		acétique	3,61 %	2,23
45	A	28,0 %	30,6 %	0,68 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O		0,00
46	A	28,0 %	30,6 %	0,68 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O		0,00
47	A	28,0 %	30,6 %	0,68 %	Ca(NO ₃)	1 %	S/O		0,00
48	B	25,0 %	30,5 %	0,27 %	CaCl ₂	0,60 %	S/O		0,00
49	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O		formique	2,50 %	2,31
50	B	25,0 %	31,0 %	0,27 %	S/O		formique	2,50 %	2,93
51	B	25,0 %	31,5 %	0,67 %	S/O		acétique	5,18 %	1,78
52	B	25,0 %	30,9 %	0,30 %	CaCl ₂	1,00 %	S/O		0,00
53	B	25,0 %	30,9 %	0,30 %	CaCl ₂	1,00 %	S/O		0,00
54	B	25,0 %	30,9 %	0,30 %	S/O		acétique	2,34 %	2,17
55	B	25,0 %	30,9 %	0,30 %	CaCl ₂	1,45 %	S/O		0,00
56	B	25,0 %	30,9 %	0,30 %	S/O		acétique	2,4 %	1,53

N° Ex	Procédés A/B	Conc.de silice ^a Dans la bouillie (% en masse)	Caout-chouc dans le latex ^b (DRC, % en poids)	NH ₃ dans le latex (% en poids).	Type de sel	% en poids de sel dans la bouillie	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie	Rapport molaire acide/NH ₃
57	B	25,0 %	30,9 %	0,30 %	S/O		acétique	2,4 %	1,95

S/O = sans objet

- a. Les exemples 32, 33 et 40 ont utilisé de la silice Agilon 454 (silice précipitée traitée avec des agents de couplage silane, fournis par PPG Industries Inc.). Les exemples 50 et 51 ont utilisé de la silice Zeosil® 175GR (silice précipitée traditionnelle, fournie par Solvay S.A.). Dans tous les autres exemples, de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP a été utilisée.
- b. Les exemples 34, 39, 44 et 52 ont utilisé du latex de plantation. Tous les autres exemples ont utilisé du concentré de latex.

Tableau 5 (suite)

Numéro d'exempl	Débit bouillie	Vitesse de la buse d'entrée	Poten-	Rapport	Charge réelle de	Procédé	Ajout de	Résis-	T300	Tan delta	Allongement
e	-MB (l/h) ^c	(m/s) ^d	tiel zéta estimé (mV) ^e	Bouill-	SiO ₂	de séchage ^f	AO ou de	tance à la	/T10 0	60C	à rupture (%) *
1	60	189	29	-4,7	0,317	36	B	Non	34,4	6,46	0,031
2	60	189	29	-4,7	0,317	36	B	Non	33,9	5,81	0,037
3	60	103	29	-7,4	0,581	51	B	Non	30,5	5,93	0,050
4	60	103	29	-7,4	0,581	50	B	AO et silane	33,3	5,65	0,057
5	60	103	29	-7,4	0,581	50	B	silane	32,3	6,09	0,049
6	60	103	29	-19,6	0,581	74	B	Non	29,5	6,40	0,092
7	60	103	29	-19,6	0,581	74	B	AO et silane	29,2	5,37	0,109
8	60	103	29	-19,6	0,581	75	B	silane	28,6	5,11	0,081
9	60	67	29	-11,9	0,894	71	B	Non	30,7	6,35	0,084
10	60	67	29	-11,9	0,894	75	B	AO et silane	29,2	4,73	0,120
11	60	67	29	-11,9	0,894	86	B	silane	27,6	4,54	0,173
12	60	103	29	-9,5	0,581	76	B	Non	24,2	5,44	0,071
13	60	103	29	-9,5	0,581	77	B	AO et silane	25,6	4,87	0,078
14	60	103	29	-9,5	0,581	76	B	silane	28,0	5,39	0,069
15	60	103	29	-7,8	0,581	42	B	Non	31,9	6,16	0,033
16	60	103	29	-7,8	0,581	43	B	AO et silane	34,0	5,36	0,041
17	60	103	29	-7,8	0,581	43	B	silane	34,0	5,77	0,039
18	60	103	29	-18,8	0,581	57	B	Non	30,6	6,24	0,061

Numéro d'exemplaire	Débit -MB (l/h) ^c	Débit d'entrée (l/h) ^c	Vitesse de la buse d'entrée (m/s) ^d	Potentiel zéta estimé (mV) ^e	Rapport Bouillie-latex (v/v)	Charge réelle de SiO ₂	Procédé de séchage ^f	Ajout de AO ou de silane pendant le séchage ?	Résistance à la traction (MPa)			Allongement à rupture (%) *
									T300 /T10	60C 0	Tan delta moyenne	
19	60	103	29	-18,8	0,581	55	B	AO et silane	31,7	5,75	0,065	17 387
20	60	103	29	-18,8	0,581	56	B	silane	30,9	6,08	0,065	16 862
21	60	103	29	-10,8	0,581	41	B	Non	31,4	6,34	0,053	16 140
22	60	103	29	-10,8	0,581	42	B	Non	33,0	5,65	0,053	18 744
23	60	103	29	-10,8	0,581	42	B	Non	33,9	5,78	0,051	19 120
24	60	81	29	-10,8	0,740	42	B	Non	33,8	5,95	0,056	20 449
25	60	81	29	-10,8	0,740	44	B	Non	34,8	5,79	0,065	20 497
26	60	81	29	-10,8	0,740	48	B	Non	33,8	6,16	0,075	19 976
27	60	82	75	-13,9	0,728	72	B	Non	27,2	5,68	0,093	13 086
28	60	59	75	-13,9	1,009	86	B	Non	25,4	6,04	0,124	11 083
29	60	82	19	-13,9	0,728	62	B	Non	29,7	6,01	0,091	15549
30	60	64	19	-13,9	0,936	74	B	Non	25,8	5,34	0,113	12 006
31	60	64	76	-3,1	0,936	73	B	Non	27,4	6,02	0,097	14 198
32	60	64	76	-1,8	0,936	49	B	Non	33,1	5,91	0,072	19 234
33	60	76	75	-13,9	0,786	68	B	Non	27,6	5,27	0,148	14 175
34	828	697	75	-12,2	1,187	55	C	Non	27,4	5,26	0,068	14 735
35	828	1 078	75	-12,2	0,768	40	C	Non	33,5	5,43	0,059	20 208
36	950	379	78	-17,1	2,506	64	C	Non	27,8	5,01	0,072	14 186
37	1 425	690	75	-17,1	2,064	50	C	Non	30,1	5,32	0,060	16 182

Numéro d'exemplaire	Débit -MB	Vitesse de la buse d'entrée (m/s) ^d	Potentiel zéta estimé (mV) ^e	Rapport Bouillie-latex (v/v)	Charge réelle de SiO ₂	Procédé de séchage ^f	Ajout de AO ou de silane pendant le séchage ?	Résistance à la traction (MPa)	Tan delta /T10	Résistance à la traction à 60C	Résistance à la traction à 0	Allongement à rupture (%) *
38	738	688	76	-12,2	1,073	52	C	Non	27,7	5,13	0,059	13 789
39	644	425	78	-1,8	1,517	68	C	Non	28,9	4,82	0,105	16 244
40	788	1 541	50	-14,1	0,512	74	C	Non	34,4	5,54	0,025	19 367
41	1 079	1 342	68	-14,1	0,804	44	C	Non	31,6	6,08	0,037	16 527
42	1 079	1 342	68	-14,1	0,804	44	A par FCM (pas de broyeur ouvert)	Non	30,5	6,20	0,060	15 403
43	800	564	41	-16,5	1,419	49	C	Non	31,1	5,26	0,095	16 084
44	800	603	41	-16,5	1,326	37	C	Non	33,3	5,71	0,061	18 387
45	950	1 384	58	-12,0	0,687	47	C	Non	30,4	6,02	0,054	14 789
46	950	1 384	58	-12,0	0,687	47	C, Assèchement répété une fois	Non	32,7	6,00	0,055	17 418
47	950	1 384	58	-12,0	0,687	47	C, Assèchement répété deux fois	Non	27,9	5,82	0,050	13 178
48	60	68	75	-12,8	0,884	50	B	Non	32,0	5,32	0,074	18 583
49	60	103	75	-10,6	0,581	41	B	Non	29,5	6,02	0,048	14 114
50	60	81	75	-10,6	0,740	60	B	Non	27,4	5,81	0,081	13 283
51	60	87	19	-14,5	0,692	63	B	Non	27,4	4,93	0,084	13 399

Numéro d'exempl e	Débit -MB (l/h) ^c	Débit bouillie latex-MB (l/h) ^c	Vitesse de la buse d'entrée (m/s) ^d	Poten- tiel zéta estimé (mV) ^e	Rappor t Bouil- lie-latex (v/v)	Charge réelle de SiO ₂	Procédé de séchage ^f	Ajout de AO ou de silane	Résis- tance à la traction pendant le séchage ? (MPa)	T300 /T10	60C 0	Tan delta moyenne	Allongement à rupture (%) * Résistance à la traction (MPa)
52	60	78	29	-9,5	0,772	70	B	Non	26,2	5,73	0,100	13 833	
53	60	78	29	-9,5	0,772	70	B	Non	27,5	5,44	0,100	14 733	
54	60	72	29	-18,4	0,837	68	B	Non	27,8	5,57	0,094	15 080	
55	60	104	75	-7,2	0,579	55	B	Non	24,0	5,96	0,070	14 538	
56	60	104	75	-18,3	0,579	52	B	Non	28,8	5,65	0,057	15 114	
57	60	81	75	-18,3	0,737	79	B	Non	24,9	5,08	0,109	11 965	

- c. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.
- 5 d. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction (13) avant d'entrer en contact avec le latex.
- e. Les valeurs du potentiel zéta ont été estimées par interpolation des courbes déterminées expérimentalement de la dépendance du potentiel zéta par rapport à la concentration du sel ou de l'acide des bouillies de la même qualité de silice.
- 10 f. A et B désignent les procédé A et B de séchage et d'assèchement décrits ci-dessus. « C » désigne l'assèchement selon le procédé A, suivi d'un assèchement et d'un séchage supplémentaires selon le procédé B. Toute répétition de l'assèchement indique une répétition du procédé d'assèchement du procédé A.

[0154] Dans tous les exemples, les conditions de fonctionnement sélectionnées ont permis d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice sous une forme cylindrique grossière. Le produit contenait une quantité importante d'eau, était élastique et compressible, et a expulsé l'eau et les solides retenus après compression manuelle. À l'observation, les particules de silice étaient uniformément distribuées dans une phase continue de caoutchouc et ce produit était sensiblement dépourvu de particules de silice libres et de grains de silice plus gros sur les surfaces extérieure et intérieure. Pour la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice, non seulement la silice a dû être déstabilisée (par ex., par un traitement préalable avec des acides et/ou des sels), mais les débits volumétriques de la bouillie de silice déstabilisée par rapport au latex ont dû être ajustés non seulement pour obtenir un rapport silice-caoutchouc (phr) souhaité dans le composite d'élastomère, mais également pour équilibrer le degré de déstabilisation de la bouillie avec la cadence de mélange de la bouillie et du latex et la vitesse de coagulation des particules de caoutchouc de latex. Grâce à ces ajustements, comme la bouillie de silice entraînait le latex, distribuant intimement les particules de silice dans le caoutchouc, le caoutchouc dans le latex est devenu une phase continue solide en une fraction de seconde après combinaison des fluides dans le volume confiné de la zone de réaction. Ainsi, le procédé a formé des composites uniques élastomère-silice au moyen d'une étape d'impact continu des fluides à une vitesse suffisante, des concentrations et des volumes liquides/solides sélectionnés et des débits de liquide ajustés pour distribuer uniformément et intimement la silice particulaire fine dans le latex et, parallèlement, pendant l'exécution d'une telle distribution, pour donner lieu à une inversion de phase liquide-solide du caoutchouc.

[0155] Exemple comparatif 6.

[0156] Dans ces exemples comparatifs, les mêmes étapes de base et le même appareil que ceux décrits pour l'exemple 5 ont été utilisés, mais la combinaison des conditions du procédé sélectionnées pour chacun des exemples comparatifs du tableau 6 n'a pas permis de créer une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide et un composite élastomère-silice n'a pas pu être obtenu. Le tableau 6 ci-dessous indique la concentration de silice dans la bouillie et la concentration d'acide acétique ou de nitrate de calcium, ainsi que d'autres détails de ces exemples (Plant.=plantation).

10

Tableau 6

Ex. comp.	Procédé A/B	Conc. de silice dans la bouillie (% en poids)	Type de latex	Teneur en caoutchouc du latex (DRC) (% en poids)	% en poids desel	Type de latex	Conc. de sel dans la bouillie (% en la poids)	Conc. d'acide dans la bouillie (% en poids)	Rapport Mol. acide/NH3
6-1	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	Ca(NO ₃)	0,22	S/O	0
6-2	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	Ca(NO ₃)	0,48	S/O	0
6-3	A	20,0	Plant.	32,7	0,35	Ca(NO ₃)	1	S/O	0
6-4	A	20,0	Plant.	32,7	0,35	Ca(NO ₃)	1,3	S/O	0
6-5	A	10,0	Plant.	32,7	0,35	Ca(NO ₃)	0,65	S/O	0
6-6	A	20,0	Conc.	31,9	0,53	S/O	0	4,70	0,66
6-7	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	S/O	0	2,80	0,98
6-8	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	0	0,00
6-9	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	S/O	0	0	0,00
6-10	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	S/O	0	0	0,00
6-11	B	20	Conc.	30,5	0,27	S/O	0	0	0,00
6-12	A	16,0	Conc.	31,9	0,53	S/O	0	0	0,00

Tableau 6 (suite)

Exemple comparatif	Potentiel zêta (est.) ^a (mV)	Vitesse de la buse d'entrée ^b (m/s)	Réglage du rapport silice/caoutchouc (phr)	Débit de bouillie ^c (l/h)	Débit de latex ^c (l/h)	Rapport du débit bouillie-latex (v/v)
6-1	-22,0	65	50	818	1 118	0,73
6-2	-17,0	50	30	792	1 807	0,44
6-3	-12,2	76	40	738	1 289	0,57
6-4	-10,6	76	40	738	1 289	0,57
6-5	-15,4	78	60	950	524	1,81
6-6	-15,1	76	20	630	2 255	0,28
6-7	-17,6	76	25	630	1 761	0,36
6-8	-32,0	75	50	60	114	0,53
6-9	-37	82	30	792	1 807	0,44
6-10	-37	85	50	818	1 118	0,73
6-11	-4,8	76	70	60	64	0,94
6-12	-7,9	67	50	552	619	0,89

S/O = sans objet

- a. Les valeurs du potentiel zêta ont été estimées par interpolation des courbes déterminées expérimentalement de la dépendance du potentiel zêta par rapport à la concentration du sel ou de l'acide des bouillies de la même qualité de silice.
- b. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction avant d'entrer en contact avec le latex.
- c. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.
- d. Les exemples 6-11 et 6-12 ont utilisé de la silice Agilon® 454.
- [0157] Les exemples comparatifs 6-8, 6-9 et 6-10 montrent que sans pré-déstabilisation de la silice dans la bouillie, aucune phase continue de caoutchouc contenant de

la silice n'a été produite, même en utilisant les étapes de procédé restantes selon les procédés préférés pour produire un composite d'élastomère selon des modes de réalisation de la présente invention. Les exemples comparatifs 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 6-6 et 6-7 montrent que même avec une déstabilisation préalable de la silice dans la bouillie (potentiel zêta de la silice inférieur à 25 mV), une phase continue de caoutchouc contenant de la silice n'a pas pu être obtenue avec la combinaison de débits volumétriques relatifs et le degré de dilution de l'agent de déstabilisation (par ex., Ca(NO₃)₂ ou acide acétique) dans la zone de réaction lorsque les fluides ont été mélangés. Sans être lié à une théorie quelconque, on peut avancer qu'une telle concentration faible de l'agent de déstabilisation dans le mélange de bouillie et de latex dans la zone de réaction peut réduire la vitesse de coagulation des particules de caoutchouc de latex de sorte qu'une phase continue de caoutchouc n'a pas pu être formée dans le temps de résidence court dans la zone de réaction. Dans l'exemple comparatif 6-1 avec 18,5 % en poids de bouillie de silice déstabilisée et 30,6 % en poids de concentré de latex DRC, un rapport des débits relatifs de la bouillie déstabilisée et du latex a été réglé sur 0,73 (V/V) pour fournir un rapport silice-caoutchouc de 50 phr dans la zone de réaction. En théorie, les particules de caoutchouc de latex n'ont pas coagulé dans le temps de résidence de 0,48 seconde du mélange dans la zone de réaction à un rapport de débit volumétrique relativement faible de la bouillie déstabilisée par rapport au latex, moyennant quoi la concentration d'origine de Ca(NO₃)₂ de 14,8 mM dans la bouillie de silice déstabilisée a été diluée de 58 % à 6,2 mM dans la zone de réaction. Ainsi, il n'a pas été possible dans ces conditions pour produire une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice comprenant 50 phr de silice. En revanche, lorsqu'une concentration élevée de sel (par ex., 0,5 % en poids pour l'exemple de l'invention 5-37 contre 0,22 % en poids pour l'exemple comparatif 6-1) a été utilisée (potentiel zêta de -17,1 mV contre -22 mV) et que le rapport de débit volumétrique de la bouillie par rapport au latex a été réglé sur 2,1 pour produire du caoutchouc contenant 50 phr de silice, un produit adéquat a été obtenu. L'exemple comparatif 6-3 montre qu'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice ne pouvait être obtenue avec des réglages de 40 phr de silice et un débit volumétrique de bouillie déstabilisée dans du latex de plantation de 0,57 (V/V). Des rapports de débit volumétrique bouillie-latex plus élevés auraient donné lieu à une moindre dilution du sel dans la zone de réaction que dans l'exemple comparatif 6-3, produisant ainsi une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

[0158] La concentration de sel dans les 18,5 % de bouillie de silice déstabilisée de l'exemple comparatif 6-2 était de 0,48 %, avec un potentiel zêta de -17 mV, ce qui indique un degré de déstabilisation à la mesure de celui des exemples de l'invention 5-41 (-14,1 mV), mais aucune phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice n'a été formée à un réglage de production d'une teneur en silice de 30 phr avec du concentré de latex à un débit relativement faible sélectionné pour l'exemple comparatif 6-2. Sans souhaiter être lié à une

quelconque théorie, on estime qu'une dilution trop importante du sel et/ou de la bouillie de silice déstabilisée par du concentré de latex dans la zone de réaction dans l'exemple comparatif 6-2 a réduit le taux de coagulation des particules de latex de caoutchouc dans la zone de réaction dans une telle mesure qu'une phase continue de caoutchouc cohérent ne se formerait pas dans le temps de résidence de 0,36 seconde dans la zone de réaction.

5 [0159] Lors du mélange de latex de plantation avec 10 % en poids de bouillie de silice déstabilisée par du Ca(NO₃)₂ à 0,65 % (potentiel zéta à -15,4 mV), l'exemple comparatif 6-5 n'a pas produit de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice à un rapport silice-caoutchouc de 60 phr et un rapport de débit volumétrique bouillie-latex de 0,57. Ces 10 conditions n'ont pas fourni suffisamment de sel et/ou de bouillie déstabilisée dans la zone de réaction pour une coagulation rapide des particules de latex de caoutchouc dans la zone de réaction. En général, soit le degré de déstabilisation de la bouillie silice et/ou le rapport de débit bouillie-latex adéquat pour coaguler le concentré de latex n'ont pas été suffisants pour coaguler le latex de plantation.

15 [0160] Des résultats similaires ont été obtenus lorsque de l'acide a été utilisé pour déstabiliser la bouillie de silice des exemples comparatifs 6-6 et 6-7. Lorsque de l'acide a été utilisé comme unique agent pour déstabiliser la bouillie de silice, un seuil préféré du rapport molaire acide-ammoniac dans le mélange de la bouillie et du latex dans la zone de réaction, en dessous duquel la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice 20 ne pourrait pas se former dans la zone de réaction, a été défini. Dans ces expériences, le seuil du rapport molaire acide-ammoniac qui est souhaité a toujours été supérieur à 1,0, ce qui a fait que le pH du produit sortant la zone de réaction était acide. Dans le cas des exemples comparatifs 6-6 et 6-7, les réglages de production du rapport silice-caoutchouc de 20 phr et de 25 phr respectivement, les rapports de débit volumétrique bouillie-latex relativement bas de 25 0,28 et 0,36 ont été utilisés, respectivement. À ces rapports de débit bas, la bouillie acide n'a pas été suffisamment acide pour neutraliser l'ammoniac dans le latex. Les rapports molaires acide-ammoniac pour les exemples comparatifs 6-6 et 6-7 étaient respectivement de 0,66 et de 0,98. Dans les deux cas, seul un liquide trouble a été vaporisé hors de la zone de réaction. En utilisant un rapport de débit volumétrique bouillie-latex plus élevé, on aurait suffisamment 30 d'acide provenant de la bouillie dans la zone de réaction pour neutraliser l'ammoniac du latex.

[0161] **Exemple 7.**

[0162] Pour explorer les variables du procédé qui permettent la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice, une série d'expériences a été réalisée sous différentes combinaisons de variables de procédé, comprenant, non exclusivement, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, la concentration d'acide ou de sels dans la bouillie déstabilisée, les types de latex (par ex., latex de plantation et

concentré de latex), la concentration d'ammoniac dans le latex, les lots de latex, les débits de bouillie déstabilisée et de latex, les vitesses de bouillie déstabilisée et de latex dans la zone de réaction, et les concentrations d'acide et de sel dans la zone de réaction. Cette série d'expériences a été réalisée selon le procédé A et du nitrate de calcium a été utilisé comme sel.

5 Les teneurs en solides des fluides et les vitesses de la buse d'entrée pour les expériences sont répertoriées dans les tableaux 7A et 7B pour un concentré de latex et un latex de plantation, respectivement. À un rapport de débit volumétrique bouillie-latex bas (c'est-à-dire un rapport silice-caoutchouc bas dans la zone de réaction), la bouillie déstabilisée et le sel ont été dilués par le latex et aucune phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ne s'est formée. Le réglage pour le rapport silice-caoutchouc a été ensuite progressivement augmenté en augmentant le rapport de débit volumétrique bouillie-latex jusqu'à ce qu'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ait été observée à la sortie de la zone de réaction. Dans les tableaux 7A et 7B, le message « charge de silice délivrée dans la zone de réaction » (Silica Loading Delivered to Reaction Zone) indique le rapport silice-caoutchouc le plus bas auquel la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide a été produite. La concentration minimale de sel dans la zone de réaction (comprenant la bouillie déstabilisée et le latex) pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice a été calculée pour chaque ensemble de conditions expérimentales (par ex., la concentration de silice dans la bouillie, la concentration de sel dans la bouillie, la vitesse de la bouillie). Pour les six premiers exemples répertoriés dans le tableau 7A, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée a été identique, à savoir 18,5 % en poids, mais la concentration de sel dans la bouillie déstabilisée a changé et le seuil inférieur de charge en silice pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice a été déterminé dans chaque exemple

10 en augmentant le débit volumétrique de latex jusqu'à la formation de coagulum. Les résultats du tableau 7A montrent que lorsque la concentration de sel dans la bouillie de silice déstabilisée est passée de 0,22 % en poids à 0,75 % en poids, il a été possible de réduire le rapport de débit volumétrique bouillie-latex, de façon à obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ayant un rapport silice-caoutchouc plus bas. Par exemple, en augmentant la concentration de sel de 0,22 % en poids à 0,65 % en poids d'une bouillie de silice de 18,5 % en poids, le réglage phr minimum de la silice pour créer une phase de caoutchouc continue solide ou semi-solide contenant de la silice est passé de 30 80 phr de silice à 35 phr de silice avec l'augmentation du débit volumétrique relatif de latex et la diminution du rapport de débit volumétrique bouillie-latex de 1,17 à 0,51. Des résultats similaires ont été observés pour d'autres concentrations de bouillie de silice et lorsque de l'acide a été utilisé pour déstabiliser la bouillie de silice.

15 20 25 30 35

[0163] Tableau 7A. Seuils de formation de la phase continue de caoutchouc solide ou

semi-solide contenant de la silice : charge de silice en phr et concentration de nitrate de calcium sous différentes conditions lorsque de la bouillie de silice déstabilisée a été mélangée avec un concentré de latex dilué à 50 % (teneur en caoutchouc sec de 31 % en poids ; teneur en ammoniac de 0,70 % en poids sauf pour le dernier exemple pour lequel la teneur en ammoniac était de 0,53 % en poids) en utilisant le procédé A.

Table 7A

Conc. de silice dans la bouillie (% en poids)	Ca(NO ₃) ₂ dans la bouillie (% en poids)	[Ca ²⁺] dans la bouillie (mM)	Potentiel lazéta (est.) (mV)	Vitesse de la buse d'entrée ^c (m/s) ^a	Charge de silice délivrée dans la zone de réaction (phr)	Rapport latex (v/v)	Concentr. de silice dans la zone de réaction (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. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction avant d'entrer en contact avec le latex.

[0164] Tableau 7B. Seuils de formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice : charge de silice phr et concentration de nitrate de calcium sous différentes conditions lorsque la bouillie de silice a été mélangée à du latex de plantation en utilisant le procédé A.

Table 7B

Conc. de silice dans la bouillie (% en poids)	Ca(NO ₃) ₂ dans la bouillie (% en poids)	[Ca ²⁺] dans la bouillie (mM)	Potentiel zéta de la bouillie (mV)	Vitesse de la buse d'entrée ^c (m/s) ^a	Seuil inférieur de charge de silice (phr)	Rapport de bouillie-latex (v/v)	Conc. [Ca ²⁺] dans la zone de réaction (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. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction avant d'entrer en contact avec le latex.

5 [0165] Dans une expérience de coagulation en mode discontinu réalisée en mélangeant de la bouillie de silice avec du latex dans un baquet sous un mélange à cisaillement relativement faible, la quantité minimale de sel ou d'acide pour coaguler le latex dans le mélange est une constante, indépendante de la concentration d'origine de sel ou d'acide dans la bouillie de silice avant le mélange. En revanche, dans des procédé préférés 10 pour produire un composite d'élastomère selon différents modes de réalisation de l'invention, la concentration seuil de sel dans la zone de réaction pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice augmente avec l'augmentation de la concentration de sel dans la bouillie de silice déstabilisée avant le mélange (c'est-à-dire le degré de déstabilisation de la bouillie de silice). Par exemple, dans le tableau 7A, on peut voir 15 que la concentration seuil de Ca(NO₃)₂ pour coaguler le concentré de latex est indépendante de la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, mais dépend fortement de la concentration de sel d'origine dans la bouillie de silice déstabilisée. Lorsque la concentration de sel a été augmentée de 14,8 mM à 69,3 mM, la concentration seuil de sel est passée de 7,9 mM à 23,0 mM. À des fins de comparaison, une série d'expériences de coagulation 20 discontinue a été réalisée dans un baquet en utilisant une agitation à faible cisaillement et il a été déterminé que la concentration seuil de Ca(NO₃)₂ pour coaguler le même concentré de latex était une constante à 10,7 mM, indépendante de la concentration de sel d'origine dans la bouillie de silice déstabilisée, ainsi que de la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée. Ces résultats mettent en lumière l'importance d'équilibrer le degré de 25 déstabilisation de la bouillie de silice, la cadence du mélange, la vitesse d'agglomération des

particules de silice et la vitesse de coagulation du latex sous fort cisaillement pour produire efficacement une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice.

[0166] De même, le rapport seuil acide-ammoniac pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice selon des modes de réalisation de la présente invention n'est pas une constante, mais augmente avec le degré de déstabilisation acide de la bouillie de silice.

[0167] Sur la base des variables de production décrites dans la présente invention, comme la vitesse de la bouillie de silice déstabilisée, la vitesse du latex, les débits relatifs des fluides de bouillie de silice déstabilisée et de latex, le degré de déstabilisation de la bouillie de silice, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, la teneur en caoutchouc sec du latex et la concentration d'ammoniac du latex (par ex., la concentration d'ammoniac peut être réduite par barbotage à l'azote dans le latex ou au-dessus de la surface du liquide), il a été possible d'obtenir et/ou de prédire la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sur une plage de charges de silice souhaitée. Ainsi, ce procédé pour produire un composite d'élastomère selon l'invention peut être réalisé sur une plage optimisée de variables.

[0168] Exemple comparatif 8.

[0169] Les expériences comparatives suivantes utilisant un procédé discontinu multi-étapes ont été réalisées à des fins de comparaison avec un procédé continu qui a permis de produire avec succès des composites d'élastomère selon certains modes de réalisation de l'invention.

[0170] Dans ces exemples comparatifs, une bouillie de silice a été combinée à du latex d'élastomère dans des conditions de mélange discontinu, en utilisant soit une bouillie de silice qui avait été concassée (comme dans le procédé B ci-dessus), soit une bouillie de silice préparée sans concassage, à deux concentrations de bouillie : 25 % en poids et 6 % en poids respectivement (sur la base du poids total de la bouillie). La silice utilisée dans ces exemples était ZEOSIL® 1165 MP. Le latex d'élastomère utilisé dans toutes les expériences était du concentré de latex à teneur élevée en ammoniac (60CX12021, de Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio) dilué à 50 % (en poids) avec de l'eau désionisée.

[0171] Expérience 8-A : Mélange discontinu avec bouillie de silice concassée.

[0172] La bouillie de silice préparée ci-dessus a été mélangée avec une quantité souhaitée d'eau désionisée dans un baquet de 19 litres (5 gallons) pour obtenir la concentration de silice cible dans la bouillie.

[0173] Pour chaque cycle décrit ci-dessus, la quantité indiquée de bouillie de silice a été prélevée dans le réservoir à cycle de bouillie et mélangée pendant quinze minutes avec la

quantité indiquée de latex d'élastomère dans un baquet de 19 litres (5 gallons) en utilisant un agitateur vertical à faible cisaillement (modèle n° 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). À l'exception du cycle 5, du sel chlorure de calcium a été ensuite ajouté au mélange et le mélange s'est poursuivi jusqu'à ce qu'une coagulation complète apparaisse. Sauf indication 5 contraire, le sel a été ajouté sous forme de solution de sel à 20 % en poids dans de l'eau désionisée. La quantité de sel utilisée (quantité sèche) est indiquée ci-dessous. Le terme « silice cible en phr » correspond à la quantité de silice en phr supposée être présente dans le composite de caoutchouc sur la base de la quantité de départ de silice utilisée, en supposant que toute la silice a été incorporée dans tout le caoutchouc. Les cycles 1 à 4 ont été asséchés 10 et séchés selon les procédés du procédé B décrit ci-dessus.

[0174] **Cycle 1** – Composite cible de caoutchouc-silice à 55 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche) :

2,7 kg de 25 % en poids de bouillie de silice, concassée

15 4,0 kg de concentré de latex

0,060 kg (équivalent de la quantité sèche) de sel en solution.

[0175] **Observations** : De gros morceaux de composite de caoutchouc par voie humide se sont formés autour de la lame de mélange après la fin de la coagulation. En revanche, la coagulation n'a pas permis d'incorporer la totalité du caoutchouc et de la silice 20 dans le coagulum, un liquide laiteux restant dans le baquet de mélange et une couche de silice humide s'étant déposée au fond du baquet. Le coagulum séché pesait environ 0,5 kg, poids bien inférieur au 1,9 kg ciblé. Une quantité significative de silice est apparue à la surface du produit de caoutchouc indiquant une mauvaise distribution de la silice dans le composite de caoutchouc. La silice est apparue très mal mélangée avec le caoutchouc dans le coagulum et 25 des grains non dispersés de silice se sentaient et se voyaient dans le coagulum. On a observé que des particules de silice tombaient du coagulum séché. Lorsque le produit de caoutchouc sec a été découpé avec une paire de ciseaux, des particules de silice sont tombées de la surface de découpe. Après le séchage, l'analyse TGA du produit de caoutchouc a montré que les charges de silice étaient en moyenne de 44 phr.

30 **[0176]** **Cycle 2** – Composite cible de caoutchouc-silice à 70 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche) :

3,1 kg de 25 % en poids de bouillie de silice, concassée

3,6 kg de concentré de latex

35 0,060 kg de sel, ajouté à sec.

[0177] **Observations** : De gros morceaux de caoutchouc humide se sont formés autour de la lame de mélange et le liquide post-coagulation était trouble ou laiteux. Une couche de

silice restait au fond du baquet. Environ 1 kg de coagulum séché a été produit. Comme dans le cycle 1, une très mauvaise distribution des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc a été observée. Après le séchage, l'analyse TGA du produit de caoutchouc a montré que les charges de silice étaient en moyenne de 53 phr.

5 **[0178] Cycle 3** – Composite cible de caoutchouc-silice à 55 phr en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

Conditions (pour environ 2 kg de matière sèche) :

2,6 kg de 25 % en poids de bouillie de silice, concassée

8,4 kg d'eau désionisée

10 4,0 kg de concentré de latex

0,090 kg de sel en solution.

15 **[0179] Observations** : Après l'ajout de sel, le mélange complet de latex et de bouillie s'est transformé en gel souple. Environ 0,9 kg de composite sec a été formé. Comme dans le cycle 1, une très mauvaise distribution des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc a été observée. Après le séchage, la charge de silice dans le coagulum mesurée par l'analyse TGA était d'environ 45 phr.

[0180] Cycle 4 – Composite cible de caoutchouc-silice à 70 phr en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

Conditions (pour environ 2 kg de matière sèche) :

20 3,1 kg de 25 % en poids de bouillie de silice, concassée

9,9 kg d'eau

3,7 kg de concentré de latex

0,10 kg de sel en solution.

25 **[0181] Observations** : Après l'ajout de sel, de petites miettes se sont formées dans le liquide laiteux. Un tamis a été utilisé pour collecter et compacter les petites miettes. Comme dans le cycle 1, une très mauvaise dispersion des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc a été observée. Environ 0,7 kg de composite sec a été collecté avec la charge de silice dans la miette mesurée par l'analyse TGA à environ 50 phr.

30 **[0182] Cycle 5** – Composite cible de caoutchouc-silice à 55 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice déstabilisée avec 1 % de CaCl₂.

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche) :

4,0 kg de 25 % en poids de silice contenant 1 % de CaCl₂, concassée

2,7 kg de concentré de latex

35 **[0183] Observations** : Le latex a été placé dans un baquet de 19 litres (5 gallons) avec un agitateur vertical à faible cisaillement. La bouillie de silice déstabilisée à 25 % concassée contenant 1 % de CaCl₂ a été versée dans le baquet avec agitation, et l'agitation s'est poursuivie jusqu'à la fin de la coagulation. Des observations visuelles et tactiles du morceau de

caoutchouc ont révélé de grandes poches (taille du mm au cm) de bouillie de silice dans le morceau de caoutchouc et une grande quantité de particules de silice piégées mais non distribuées dans la phase de caoutchouc solide. La charge moyenne de silice dans le coagulum séché mesurée par l'analyse TGA était d'environ 58 phr. Les variations inter-échantillons des charges de silice étaient supérieures à 10 phr.

5 [0184] **Expérience 8-B :** Mélange discontinu en utilisant de la bouillie de silice sans concassage.

10 [0185] Pour préparer la bouillie de silice sans concassage, la silice a été ajoutée lentement à l'eau en utilisant uniquement un agitateur vertical (modèle n° 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). Lorsque la silice a semblé être complètement dispersée, le latex a été ajouté et le mélange liquide a été agité pendant 20 minutes. La solution de sel CaCl₂ a été ensuite ajoutée au mélange liquide et le mélange s'est poursuivi jusqu'au terme apparent de la coagulation. Des échantillons ont été séchés dans un four avant l'analyse TGA.

15 [0186] **Cycle 1 – Composite cible de caoutchouc-silice à 65 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.**

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche) :

3,0 kg de 25 % en poids de bouillie de silice

3,8 kg de concentré de latex

0,06 kg de sel en solution.

20 [0187] **Observations :** Après l'ajout de sel, de très gros morceaux de coagulum de caoutchouc s'étaient formés autour de la lame de l'agitateur. Après la coagulation, une épaisse couche de silice s'était déposée au fond du baquet. Le morceau de caoutchouc semblait granuleux et visqueux. Des grains de silice pouvaient être touchés et observés à la surface du coagulum de caoutchouc et une observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de silice dans le coagulum de caoutchouc. La charge en silice dans le coagulum déterminée par l'analyse TGA était de 25 phr.

25 [0188] **Cycle 6 – Composite cible de caoutchouc contenant 80 phr de silice en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.**

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche) :

30 3,3 kg de 25 % en poids de bouillie de silice

3,4 kg de concentré de latex

0,06 kg de sel en solution.

35 [0189] **Observations :** La charge de silice dans le caoutchouc a été déterminée à 35 phr et l'observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de silice dans le coagulum de caoutchouc.

[0190] **Cycle 7 – Composite cible de caoutchouc contenant 110 phr de silice en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.**

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche, en deux lots) :

1,0 kg de 25 % en poids de bouillie de silice

15,6 kg d'eau

3,0 kg de concentré de latex

5 0,120 kg de sel en solution.

[0191] Observations : De petites miettes de caoutchouc s'étaient formées dans le baquet et le liquide restant après coagulation était globalement transparent, avec une couche de silice au fond du baquet. Selon l'analyse TGA, la charge en silice dans le produit de caoutchouc était d'environ 30 phr. Le coagulum était élastique, avec des grains de silice à la surface. En séchant, la silice pouvait être facilement balayée de la surface et l'observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de silice dans le coagulum de caoutchouc.

[0192] **Cycle 8** – Composite cible de caoutchouc contenant 140 phr de silice en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

Conditions (pour environ 1,9 kg de matière sèche, en deux lots) :

15 1,0 kg de 25 % en poids de bouillie de silice

15,7 kg d'eau

2,4 kg de concentré de latex

0,110 kg de sel en solution.

[0193] Observations : De petites miettes de caoutchouc s'étaient formées dans le baquet et le liquide restant après coagulation était globalement transparent, avec une couche de silice au fond du baquet. Selon l'analyse TGA, la charge en silice dans le produit de caoutchouc était d'environ 35 phr. Des particules de silice s'étaient déposées à la surface du produit de caoutchouc et pouvaient être brossées facilement en séchant ; l'observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de la silice dans le coagulum de caoutchouc.

[0194] **Synthèse des observations.** Par rapport au procédé continu de fabrication de composite d'élastomère, comme aux exemples 5 et 7, le procédé de mélange discontinu de latex de l'exemple comparatif 8 n'a pas permis d'obtenir la qualité ou la quantité souhaitée de dispersion de silice dans le caoutchouc. Avec des bouillies de silice concassée, la charge réelle de silice observée dans les produits de caoutchouc fabriqués avec un mélange discontinu était inférieure à 55 phr. Après la coagulation, une quantité importante de silice s'était déposée au fond du baquet de mélange et était apparue à la surface du produit de caoutchouc, ce qui indique une mauvaise capture des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc. Avec des bouillies de silice qui n'avaient pas été broyées, la charge réelle de silice dans le caoutchouc produite avec le mélange discontinu était limitée, comprise entre 30 et 35 phr. Après la coagulation, une épaisse couche de silice s'était déposée au fond du baquet de mélange, la silice était apparue très mal mélangée avec le caoutchouc dans le coagulum et des grains non dispersés de silice se sentaient et se voyaient dans le coagulum. Par rapport aux

procédé préférés pour produire un composite d'élastomère selon des modes de réalisation de la présente invention, les procédé de mélange discontinu ont donné lieu à de mauvaises incorporation et distribution des particules de silice dans la matrice de caoutchouc du coagulum. Dans le produit de chacun de ces cycles de mélange discontinu, on a observé que 5 des particules de silice tombaient du coagulum séché. Lorsque le composite de caoutchouc sec a été découpé avec une paire de ciseaux, des particules de silice sont tombées de la surface de découpe. Une telle perte de particules de silice n'avait pas été observée en examinant la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice produite par des procédé préférés pour produire un composite d'élastomère selon des modes 10 de réalisation de la présente invention.

[0195] La figure 3 trace les propriétés mécaniques des échantillons de l'exemple comparatif 1 (étoiles) et des composites d'élastomère vulcanisés des cycles 1 à 4 de l'exemple comparatif 8 (triangles) par rapport à la charge en silice (Figure 3A - rapport de module T300/T100, Figure 3B – résistance à la traction (MPa), Figure 3C – tangente delta 60 et 15 Figure 3D – allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa)). Sur chaque graphique, les échantillons de l'exemple 5 répondant aux équations $T300/T100 \geq -0,024 s + 6,3$ (Figure 3A), résistance à la traction (MPa $\geq -0,21 s + 41$ (Figure 3B), tangente delta 60 $\leq 0,0022 s - 0,05$ (Figure 3C) ou allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) $\geq -211 s + 27\ 543$ (Figure 3D), où s est la charge en silice en phr, sont représentés par des losanges. Les 20 graphiques montrent que l'amélioration des propriétés mécaniques est généralement corrélée à l'utilisation d'un ou plusieurs concentrés de latex et/ou d'un sel dans un procédé de mélange-maître continu par voie humide, que de l'acide soit ou non utilisé comme agent de déstabilisation supplémentaire. Au contraire, les procédés de l'exemple comparatif 8 n'ont pas permis de produire régulièrement un caoutchouc de haute qualité répondant à plusieurs 25 critères des équations ci-dessus.

[0196] La figure 4 trace le rapport de module (T300/T100) des échantillons de l'exemple comparatif 1 (étoiles), les composites d'élastomère vulcanisés des cycles 1 à 4 de l'exemple comparatif 8 (triangles) et les composites d'élastomère vulcanisés de l'exemple 5 (losanges) par rapport à la valeur de la tangente delta 60. Le graphique montre que seuls les 30 composites d'élastomère selon des modes de réalisation de l'invention sont capables d'obtenir à la fois un rapport de module élevé (supérieur à 5,5) et une tangente delta basse (inférieure à 0,05) (encadré 301). Comme le rapport de module diminue généralement avec la charge, des composites élastomère-silice plus lourdement chargés peuvent présenter des propriétés souhaitables sans répondre à ces critères.

[0197] La figure 5 trace le rapport de module (T300/T100 ; losanges) et la tangente delta 60 (carrés) des composites d'élastomère vulcanisés de l'exemple 5 par rapport à l'indice de gonflement. L'indice de gonflement a été mesuré en incubant un échantillon de 0,5 g dans

du toluène (suffisamment pour recouvrir l'échantillon) pendant 120 heures, le toluène étant changé au bout de 48 heures. L'échantillon est pesé pour obtenir un poids gonflé, séché pendant une nuit à température et à pression ambiantes, puis de nouveau séché pendant une nuit dans un four sous vide à 50 °C, après quoi l'échantillon est pesé pour obtenir un poids séché. L'indice de gonflement est la différence entre le poids gonflé et le poids séché, divisée par le poids séché. Le graphique montre que l'idéal pour obtenir un rapport de module élevé du composite d'élastomère vulcanisé se situe à un indice de gonflement compris d'environ 1,80 à environ 2,20, en particulier d'environ 1,90 à environ 2,10. Ainsi, la combinaison de propriétés mécaniques du composite d'élastomère vulcanisé peut être optimisée en ajustant l'indice de gonflement, par exemple, en ajustant le type d'accélérateur. T

[0198] Exemple 9.

[0199] Dans ces exemples, le procédé de production de composite élastomère-silice a été exécuté dans l'appareil illustré sur la figure 1 ((a) ou (b)) dans différentes conditions de fonctionnement comme décrit dans le tableau 8, en utilisant le procédé A ou le procédé B décrit ci-dessus. Les conditions de fonctionnement ont été sélectionnées pour obtenir une phase continue de caoutchouc contenant de la silice avec les rapports silice-caoutchouc indiqués dans le tableau 8. Dans chaque exemple, la phase continue de caoutchouc contenant de la silice comprenait au moins 40 % en poids de fluide aqueux. L'allongement à rupture approximatif de la phase continue de caoutchouc contenant de la silice émergeant de la zone de réaction est également indiqué dans le tableau 8.

Tableau 8

Ex.	Procédé A/B	Conc. ^a de silice dans la bouillie (% en poids)	Type de latex	Teneur en caout- chouc dans le latex (DRC)	% poids NH3 dans le latex (% en poids)	Type de desel	% poids sel dans la bouillie (est.) ^b	Potentiel (mV)
9-1	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl2	0,75	
9-2	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl2	0,75	
9-3	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl2	1,0	
9-4	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	
9-5	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	
9-6	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	

Ex.	Procédé A/B	Conc. ^a de silice dans la bouillie (% en poids)	Type de latex (DRC) /m/	Teneur en caout- chouc dans le latex	% poids de NH3 dans le latex (% en poids)	Type de sel	% poids de sel dans la bouillie (% en poids)	Potentiel de zéta (mV) ^b
9-7	B	12,5	Conc.	31	0,27	CaCl ₂	0,50	
9-8	A	20	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1,0	-12,2
9-9	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	S/O	0	-17,6
9-10	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	S/O	0	-17,6
9-11	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
9-12	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
9-13	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
9-14	B	25	Conc.	31,0	0,27	CaCl ₂	1,50	-6,9
9-15	B	25	Conc.	31,0	0,27	CaCl ₂	1,00	-9,5
9-16	A	16,5	Conc.	30,6	0,68	S/O	0,00	-16,5
9-17	B	25	Conc.	30,5	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,59	-3,0
9-18	B	25	Conc.	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	1,00	-12,1

Tableau 8 (suite)

Ex.	Type d'acide	% en poids dans la bouillie (% en poids)	Rapport molaire acide/ NH3	Vitesse de la buse d'entrée ^c (m/s)	Charge réelle de silice (phr)	Débit de bouillie ^d (l/h)	Débit de latex ^d (l/h)	Rapport du débit bouillie-latex (v/v)	Allongement à l'allongement de la phase de caoutchouc solide (%)
9-1	S/O	0	0,00	19	95	60	67	0,898	300-400
9-2	S/O	0	0,00	19	101	60	53	1,141	300-600
9-3	S/O	0	0,00	19	92	60	67	0,898	200-250
9-4	formique	2,0	1,36	19	45	60	142	0,423	200-400
9-5	formique	2,0	1,87	19	47	60	103	0,581	150-250
9-6	acétique	2,6	1,35	19	61	60	142	0,423	200-300
9-7	acétique	1,3	1,86	37	33	60	48	1,245	300-400
9-8	S/O	0	0,00	49	38,4	540	703	0,77	130
9-9	acétique	2,8	3,14	75	54,8	945	826	1,14	130-150
9-10	acétique	2,8	3,93	75	67,2	945	660	1,43	120
9-11	acétique	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14	120
9-12	acétique	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86	150
9-13	acétique	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64	150-200
9-14	S/O	0	0	19	138	60	43	1,38	300-400
9-15	S/O	0	0	19	122	60	37	1,63	300-500
9-16	acétique	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08	120-150
9-17	S/O	0	0	75	70,9	60	58	1,040	200-300
9-18	S/O	0	0	75	ND	60	142	0,422	130-150

S/O = sans objet

ND = non déterminé

- a. Les exemples 9 à 17 ont utilisé de la silice Agilon 400 (fournie par PPG Industries Inc.). Dans tous les autres exemples, de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP a été utilisée.
- b. Les valeurs du potentiel zéta ont été estimées par interpolation des courbes de la dépendance du potentiel zéta déterminée expérimentalement par rapport à la concentration de sel ou d'acide dans les bouillies de la même qualité de silice.
- 5 c. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction (13) avant d'entrer en contact avec le latex.
- 10 d. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.

[0200] Les résultats montrent que des matériaux de phase continue contenant de la silice hautement élastiques sous forme d'articles solides peuvent être obtenus avec diverses 15 conditions de fonctionnement. Un allongement accru est associé à l'utilisation de concentré de latex, de cadences de production plus faibles (débit de matériau sur une base sèche), d'un temps de résidence plus long dans la zone de réaction et/ou de débits plus faibles de latex et/ou de bouillie de silice déstabilisée.

20 **[0201] Exemple 10.**

[0202] Dans ces exemples, les procédé pour produire un composite d'élastomère selon divers modes de réalisation de l'invention ont été exécutés dans l'appareil illustré sur la 25 figure 1 (a) dans diverses conditions comme décrit dans le tableau 9, en utilisant le procédé A avec du latex de plantation. L'exemple 10-4 a utilisé une bouillie de silice à 10 % en poids ; tous les autres exemples ont été produits avec une bouillie de silice à 20 % en poids. Tous les exemples ont utilisé de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP. Les conditions de fonctionnement ont été sélectionnées pour obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice avec les rapports silice-caoutchouc indiqués dans le tableau 9. Des échantillons ont été asséchés selon le procédé A, puis de nouveau asséchés et 30 séchés selon le procédé B sans ajout d'agent de couplage ou d'antioxydant.

Tableau 9

Numéro d'exemple	Caoutchouc dans le latex (DRC, % en poids)	NH3 dans le latex (%) en poids)	% en poids de sel dans la bouillie ^a	% en poids d'acide dans la bouillie ^b	Rapport molaire acide/NH3	Débit bouillie-MB (l/h) ^c	Débit latex-MB (l/h) ^c
1	32,7 %	0,35 %	1 %	0	0,00	738	794
2	32,7 %	0,35 %	1 %	0	0,00	738	688
3	32,7 %	0,35 %	1,3 %	0	0,00	738	543
4	32,7 %	0,35 %	0,65 %	0	0,00	950	484
5	32,7 %	0,33 %	0	2,80 %	2,36	630	734
6	32,7 %	0,33 %	0	2,80 %	3,14	945	826
7	32,7 %	0,33 %	0	2,80 %	3,93	945	660
8	32,7 %	0,33 %	1 %	2,80 %	3,14	963	841
9	32,7 %	0,33 %	1 %	2,80 %	2,36	630	734
10	30,4 %	0,37 %	0	3,30 %	2,69	738	791

a. Tous les exemples avec sel ont utilisé du nitrate de calcium.

b. Tous les exemples avec acide ont utilisé de l'acide acétique.

c. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure

5 de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.

Tableau 9 (suite)

Numéro d'exemple	Vitesse de la buse d'entrée (m/s) ^d	Potentiel zéta estimé (mV) ^e	Rapport bouillie-latex (v/v)	Charge réelle de SiO ₂	T300/T100
1	76	-12,2	0,930	45,4	5,61
2	76	-12,2	1,073	52,3	5,13
3	76	-10,6	1,359	57,0	4,84
4	78	-15,4	1,963	52	5,68
5	76	-17,6	0,858	41,8	5,39
6	75	-17,6	1,145	54,8	5,53
7	75	-17,6	1,431	67,2	5,40
8	76	-6,1	1,145	54,9	5,13

Numéro d'exemple	Vitesse de la buse d'entrée (m/s) ^d	Potentiel zêta estimé (mV) ^e	Rapport bouillie-latex (v/v)	Charge réelle de SiO ₂	T300/T100
9	76	-6,1	0,858	43,3	5,27
10	89	-16,8	0,933	44,1	5,12

d. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction (13) avant d'entrer en contact avec le latex.

5 e. Les valeurs du potentiel zêta ont été estimées par interpolation des courbes déterminées expérimentalement de la dépendance du potentiel zêta par rapport à la concentration du sel ou de l'acide des bouillies de la même qualité de silice.

[0203] Dans tous les exemples, les conditions de fonctionnement sélectionnées ont permis d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sous une forme cylindrique grossière. Le matériau semi-solide est resté cohérent, conservant la 10 teneur en solides et expulsant l'eau, lorsqu'il a été pressé. Le produit solide contenait une quantité importante d'eau, était élastique et compressible, et a expulsé l'eau et les solides retenus après compression manuelle. À l'observation, les particules de silice étaient uniformément distribuées dans une phase continue de caoutchouc et ce produit était sensiblement dépourvu de particules de silice libres et de grains de silice plus gros sur les 15 surfaces extérieure et intérieure. Comme illustré sur la figure 6, l'utilisation d'un procédé dans lequel un courant de bouillie de silice déstabilisée est combiné à un latex d'élastomère permet une amélioration du renforcement par rapport à un composite d'élastomère préparé en mélangeant de la silice sèche avec du caoutchouc sec (correspondant aux étoiles sur la 20 figure 6). Les exemples selon l'invention (losanges) répertoriés dans le tableau 9 et illustrés sur la figure 6 ont tous des rapports de module (T300/T100) supérieurs ou égaux à -0,025s + 6,2 où s est la charge en silice.

[0204] La présente invention comprend les aspects/modes de réalisation/attributs suivants dans tout ordre et/ou toute combinaison :

[0205] Composite d'élastomère vulcanisable comprenant au moins 40 phr de silice 25 dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins -0,024s + b, dans lequel s est la quantité de silice dans le composite d'élastomère vulcanisable exprimée en parties par cent parties en poids de caoutchouc (phr) et b est égal à 6,3, et au moins une autre propriété choisie dans le groupe constitué par

30 a) une tangente delta 60 d'au plus 0,0022 s - c, où c est égal à 0,05 ;

- b) une résistance à la traction en MPa d'au moins $-0,21 s + d$, où d est égal à 41 ;
c) un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au moins $-211 s + e$, où $e = 27 543$; et
d) une teneur en silice d'au moins 55 phr, par exemple d'au moins 60 phr.
- 5 [0206] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 d'au moins $-0,024 s + b$, où b est égal à 6,4, 6,6 ou 6,8.
- [0207] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente une tangente delta 60 d'au plus $-0,0022 s - c$, où c est égal à 0,06.
- 10 [0208] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente une résistance à la traction en MPa d'au moins $-0,21 s + d$, où d est égal à 41,4.
- [0209] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 allant de $-0,024 s + b$ à au plus de 7.
- [0210] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à environ 180 phr ou jusqu'à environ 100 phr de silice.
- 20 [0211] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans le composite d'élastomère vulcanisable.
- [0212] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente une tangente delta 60 comprise entre 0,02 et 0,0022 s - c.
- 25 [0213] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente une résistance à la traction comprise entre $0,21 s + d$ et 40 ou 35 MPa.
- 30 [0214] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) allant de $-211 s + e$ à 21 500.
- [0215] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface comprise d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$, mesurée par adsorption d'azote, par exemple, d'environ 120 à environ 225 m^2/g , de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$; d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$; d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $400 \text{ m}^2/\text{g}$;

d'environ 120 m²/g à environ 225 m²/g ; d'environ 80 m²/g à environ 200 m²/g ; ou d'environ 60 m²/g à environ 250 m²/g.

[0216] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de caoutchouc naturel.

[0217] Composite d'élastomère vulcanisé comprenant un vulcanisat du composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, ayant éventuellement un indice de gonflement compris d'environ 1,80 à environ 2,20, par exemple, d'environ 1,90 à environ 2,10 ou d'environ 1,95 à environ 2,05.

[0218] Composite d'élastomère vulcanisable comprenant au moins 55 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins 5.

[0219] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 60 phr de silice.

[0220] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au moins -211 s + e, où e = 27 543 et s est la charge en silice en phr.

[0221] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 d'au plus 7.

[0222] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 180 phr ou jusqu'à 100 phr de silice.

[0223] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans le composite d'élastomère vulcanisable.

[0224] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface comprise d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g, mesurée par adsorption d'azote, par exemple, d'environ 120 à environ 225 m²/g, d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 400 m²/g ; d'environ 120 m²/g à environ 225 m²/g ; d'environ 80 m²/g à environ 200 m²/g ; ou d'environ 60 m²/g à environ 250 m²/g.

- [0225] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de caoutchouc naturel.
- 5 [0226] Composite d'élastomère vulcanisé comprenant un vulcanisat du composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, ayant éventuellement un indice de gonflement compris d'environ 1,80 à environ 2,20, par exemple, d'environ 1,90 à environ 2,10 ou d'environ 1,95 à environ 2,05.
- 10 [0227] Composite d'élastomère vulcanisable comprenant de la silice, par exemple au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins 6,3.
- 15 [0228] Composite d'élastomère vulcanisable comprenant au moins 40 phr de silice, par exemple au moins 50 phr, dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, il présente un rapport T300/T100 d'au moins -0,025 s + 6,2, par exemple, au moins -0,025 s + 6,3 ou 6,4. Le composite d'élastomère vulcanisable peut comprendre un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de plantation, qui peut être stabilisé, par exemple avec de l'ammoniac, décanté ou chimiquement ou enzymatiquement modifié.
- 20 [0229] Composite d'élastomère vulcanisable comprenant de la silice, par exemple au moins 40 ou 55 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins 5,5 et une tangente delta 60 d'au plus 0,05.
- 25 [0230] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 55 phr de silice.
- [0231] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le vulcanisat présente une tangente delta 60 d'au moins 0,02.
- 30 [0232] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 180 phr ou jusqu'à 100 phr de silice.
- 35 [0233] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans le composite d'élastomère vulcanisable.
- [0234] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de

réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface comprise d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g, mesurée par adsorption d'azote, par exemple, d'environ 120 à environ 225 m²/g, d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 400 m²/g ; 5 d'environ 120 m²/g à environ 225 m²/g ; d'environ 80 m²/g à environ 200 m²/g ; ou d'environ 60 m²/g à environ 250 m²/g.

10 [0235] Composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de caoutchouc naturel.

[0236] Composite d'élastomère vulcanisé comprenant un vulcanisat du composite d'élastomère vulcanisable selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, ayant éventuellement un indice de gonflement compris d'environ 1,80 à environ 2,20, par exemple, d'environ 1,90 à environ 2,10 ou d'environ 1,95 à environ 2,05.

15 [0237] Composite d'élastomère vulcanisé comprenant au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente un ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

a) un rapport T300/T100 d'au moins -0,024 s + b, où s est la quantité de silice dans le composite d'élastomère vulcanisé exprimée en parties par cent parties de caoutchouc en poids (phr) et b est égal à 6,3, et une tangente delta 60 d'au plus 0,0022 s - c, où c est égal à 0,05 ;
20 b) un rapport T300/T100 d'au moins 5 et une charge en silice d'au moins 55 phr ;
c) un rapport T300/T100 d'au moins 6,3 ; et

d) un rapport T300/T100 d'au moins -0,024 s + b, où s est la quantité de silice dans le composite d'élastomère vulcanisé exprimée en parties par cent parties de caoutchouc en poids (phr), où b est égal à 6,3, et une résistance à la traction en MPa d'au moins -0,21 s + d, où d est égal à 41 ;
25

[0238] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente un rapport T300/T100 d'au moins -0,024 s + b, où b est égal à 6,4, 6,6 ou 30 6,8.

[0239] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente une tangente delta 60 d'au plus -0,0022 s - c, où c est égal à 0,06.

35 [0240] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente une résistance à la traction en MPa d'au moins -0,21 s + d, où d est égal à 41,4.

- [0241] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend jusqu'à 180 phr ou jusqu'à 100 phr de silice.
- 5 [0242] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend au moins 60 phr de silice.
- [0243] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend au moins 55 phr de silice.
- 10 [0244] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids d'agent de remplissage particulaire dans le composite d'élastomère vulcanisé.
- 15 [0245] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente un rapport T300/T100 d'au plus 7.
- [0246] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente une tangente delta 60 d'au moins 0,02.
- 20 [0247] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente une résistance à la traction d'au plus 40 ou 35 MPa.
- [0248] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au moins - 211 s + e, où e est égal à 27 543.
- 25 [0249] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au plus 21 500.
- [0250] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface comprise d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g, mesurée par adsorption d'azote, par exemple, d'environ 120 à environ 225 m²/g, d'environ 20 m²/g à environ 35 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 450 m²/g ; d'environ 30 m²/g à environ 400 m²/g ; d'environ 120 m²/g à environ 225 m²/g ; d'environ 80 m²/g à environ 200 m²/g ; ou d'environ 60 m²/g à environ 250 m²/g.

- [0251] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend un vulcanisat d'un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de caoutchouc naturel.
- 5 [0252] Composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé a un indice de gonflement allant d'environ 1,80 à environ 2,20, par exemple, d'environ 1,90 à environ 2,10 ou d'environ 1,95 à environ 2,00.
- [0253] Composite d'élastomère vulcanisable ou composite d'élastomère vulcanisé selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée.
- 10 [0254] Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprenant au moins 40 parties par cent parties de caoutchouc (phr) de silice dispersée dans du caoutchouc naturel et au moins 40 % en poids de fluide aqueux, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice présente un allongement à rupture d'au moins 100 %.
- 15 [0255] Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice présente un allongement à la rupture allant d'environ 100 % à environ 600 %, par exemple, de 100 % à environ 600 %, par exemple, d'environ 120 % à environ 200 %, d'environ 100 % à environ 150 %, d'environ 130 % à environ 250 %, d'environ 150 % à environ 200 %, d'environ 200 % à environ 300 %, d'environ 300 % à environ 600 %, d'environ 300 % à environ 500 % ou d'environ 300 % à environ 400 %.
- 20 [0256] Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend environ 40 à environ 180 phr ou environ 40 à environ 100 phr de silice, par exemple, environ 50 phr à environ 150 phr.
- 25 [0257] Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface allant d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$, mesurée par adsorption d'azote, par exemple, d'environ 120 à environ $225 \text{ m}^2/\text{g}$, d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$; d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$; d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $400 \text{ m}^2/\text{g}$; d'environ $120 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $225 \text{ m}^2/\text{g}$; d'environ $80 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $200 \text{ m}^2/\text{g}$; ou d'environ $60 \text{ m}^2/\text{g}$ à environ $250 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 30 [0258] Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'un

quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

5 **[0259]** Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'un quelconque des modes de réalisation/attributs/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend environ 40 % à environ 90 % de poids en eau, par exemple environ 50 % à environ 85 % ou environ 60 % à environ 80 %.

10 **[0260]** La présente invention peut comprendre toute combinaison de ces différents attributs ou modes de réalisation ci-dessus selon la description figurant dans les phrases et/ou les paragraphes du présent document. Toute combinaison des attributs décrits dans le présent document est considérée comme une partie de la présente invention et aucune limitation n'est prévue par rapport aux attributs combinables.

15 **[0261]** En outre, lorsqu'une quantité, une concentration ou une autre valeur ou paramètre est donnée sous forme de plage, de plage préférée ou de liste de valeurs préférables supérieures et de valeurs préférables inférieures, il faut les considérer comme décrivant spécifiquement toutes les plages formées de toute paire de toute limite de plage supérieure ou de valeur préférée et de toute limite de plage inférieure ou de valeur préférée, 20 que les plages soient ou non décrites séparément. Lorsqu'une plage de valeurs numériques est citée dans le présent document, sauf indication contraire, la plage est supposée inclure les extrémités de celle-ci, ainsi que tous les entiers et toutes les fractions à l'intérieur de la plage. Il n'est pas prévu que le champ d'application de l'invention soit limité aux valeurs spécifiques citées lors de la définition d'une plage.

25 **[0262]** D'autres modes de réalisation de la présente invention seront évidents aux hommes du métier en tenant compte de la présente spécification et pratique de la présente invention décrites dans le présent document. Il est prévu que la présente spécification et les présents exemples soient considérés comme illustratifs uniquement, les véritables champ d'application et esprit de l'invention étant indiqués dans les revendications suivantes et 30 équivalentes de celles-ci.

REVENDICATIONS

1. Composite d'élastomère vulcanisable comprenant au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins $-0,024s + b$, dans lequel s est la quantité de silice dans le composite d'élastomère vulcanisable exprimée en parties par cent parties en poids de caoutchouc (phr) et b est compris entre 6,3 et 6,8, et les propriétés suivantes :

a. une tangente delta 60 d'au plus $0,0022 s - c$, où c est compris entre 0,05 et 0,06 ; et

b. une résistance à la traction en MPa d'au moins $-0,21 s + d$, où d est compris entre 41 et 41,4 ; et optionnellement

c. un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au moins $-211s + e$, où $e = 27\ 543$; ou

d. une teneur en silice d'au moins 55 phr, , ou les propriétés c et d.

2. Composite d'élastomère vulcanisable selon la revendication 1, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 d'au moins $-0,024 s + b$, dans lequel b est égal à 6,8.

3. Composite d'élastomère vulcanisable selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le vulcanisat présente une tangente delta 60 d'au plus $0,0022 s - c$, où c est égal à 0,06.

4. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le vulcanisat présente une résistance à la traction en MPa d'au moins $-0,21 s + d$, où d est égal à 41,4.

5. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 d'au plus 7.

6. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à environ 180 phr de silice.

7. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans le composite d'élastomère vulcanisable.

8. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le vulcanisat présente une tangente delta 60 d'au moins 0,02.

9. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le vulcanisat présente une résistance à la traction d'au plus 40 ou 35 MPa.

10. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le vulcanisat présente un allongement à la rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au plus 21 500.

11. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface allant d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g, mesurée par adsorption d'azote.

12. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de caoutchouc naturel.

13. Composite d'élastomère vulcanisé comprenant un vulcanisat du composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ayant éventuellement un indice de gonflement allant d'environ 1,80 à environ 2,20.

14. Composite d'élastomère vulcanisable comprenant au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, il présente un rapport T300/T100 d'au moins -0,025s + 6,2, et présentant un indice de gonflement d'environ 1,80 à environ 2,20.

15. Composite d'élastomère vulcanisable selon la revendication 14, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de plantation.

16. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 15, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 60 phr de silice.

17. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel le vulcanisat présente un allongement à rupture (%) * résistance à la traction (MPa) d'au moins -211s + e, où e = 27 543 et s est la charge de silice en phr.

18. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 d'au plus 7.

19. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à environ 180 phr de silice.

20. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 19, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans le composite d'élastomère vulcanisable.

21. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface allant d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g, mesurée par adsorption d'azote.

22. Composite d'élastomère vulcanisable comprenant de la silice dispersée dans du caoutchouc naturel, dans lequel, lorsque le composite d'élastomère vulcanisable est vulcanisé, le vulcanisat résultant présente un rapport T300/T100 d'au moins 5,5 et une tangente delta 60 d'au plus 0,05, et présentant un indice de gonflement d'environ 1,80 à environ 2,20.

23. Composite d'élastomère vulcanisable selon la revendication 22, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 40 phr de silice.

24. Composite d'élastomère vulcanisable selon la revendication 22 ou 23, dans lequel le vulcanisat présente une tangente delta 60 d'au moins 0,02.

25. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel le vulcanisat présente un rapport T300/T100 d'au plus 7.

26. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend au moins 55 phr de silice.

27. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans le composite d'élastomère vulcanisable.

28. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface allant d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g, mesurée par adsorption d'azote.

29. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 22 à 28, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisable comprend un mélange-maître par voie humide asséché de silice dispersée sous forme de bouillie dans du latex de caoutchouc naturel.

30. Composite d'élastomère vulcanisé selon la revendication 1, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend au moins 55 phr de silice.

31. Composite d'élastomère vulcanisé selon la revendication 1, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé comprend au moins 60 phr de silice.

32. Composite d'élastomère vulcanisé selon la revendication 1, dans lequel le composite d'élastomère vulcanisé présente une résistance à la traction d'au plus 40 MPa.

33. Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprenant au moins 40 parties par cent parties en poids de caoutchouc (phr) de silice dispersée dans du caoutchouc naturel et au moins 40 % en poids de fluide aqueux, dans lequel l'article de la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice présente un allongement à rupture d'au moins environ 100 %.

34. Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon la revendication 33, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice présente un allongement à rupture allant d'environ 100 % et environ 600 %.

35. Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon la revendication 33 ou 34, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend environ 40 à environ 180 phr (de silice).

36. Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée ayant une surface allant d'environ 20 m²/g à environ 450 m²/g.

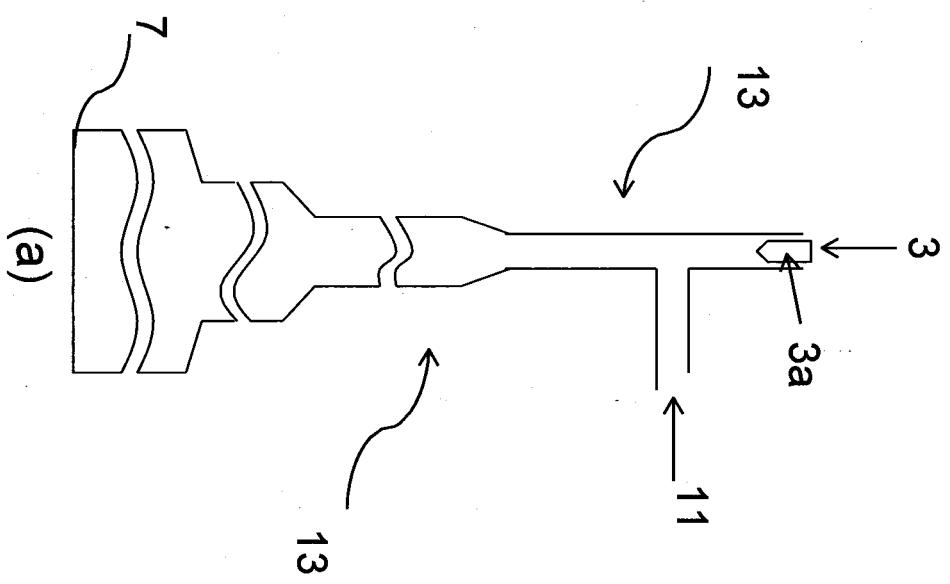
37. Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'une quelconque des revendications 33 à 36, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend jusqu'à 10 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de particules de renforcement dans l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

38. Article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon l'une quelconque des revendications 33 à 37, dans lequel l'article de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice comprend environ 40 % à environ 90 % en poids d'eau.

39. Composite d'élastomère vulcanisable selon la revendication 15, dans lequel le latex de plantation est décanté ou chimiquement ou enzymatiquement modifié ou comprend de l'ammoniac ajouté.

40. Composite d'élastomère vulcanisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, 14 à 21 et 22 à 29, dans lequel la silice comprend de la silice précipitée.

Zone de réaction processus A



Zone de réaction processus B

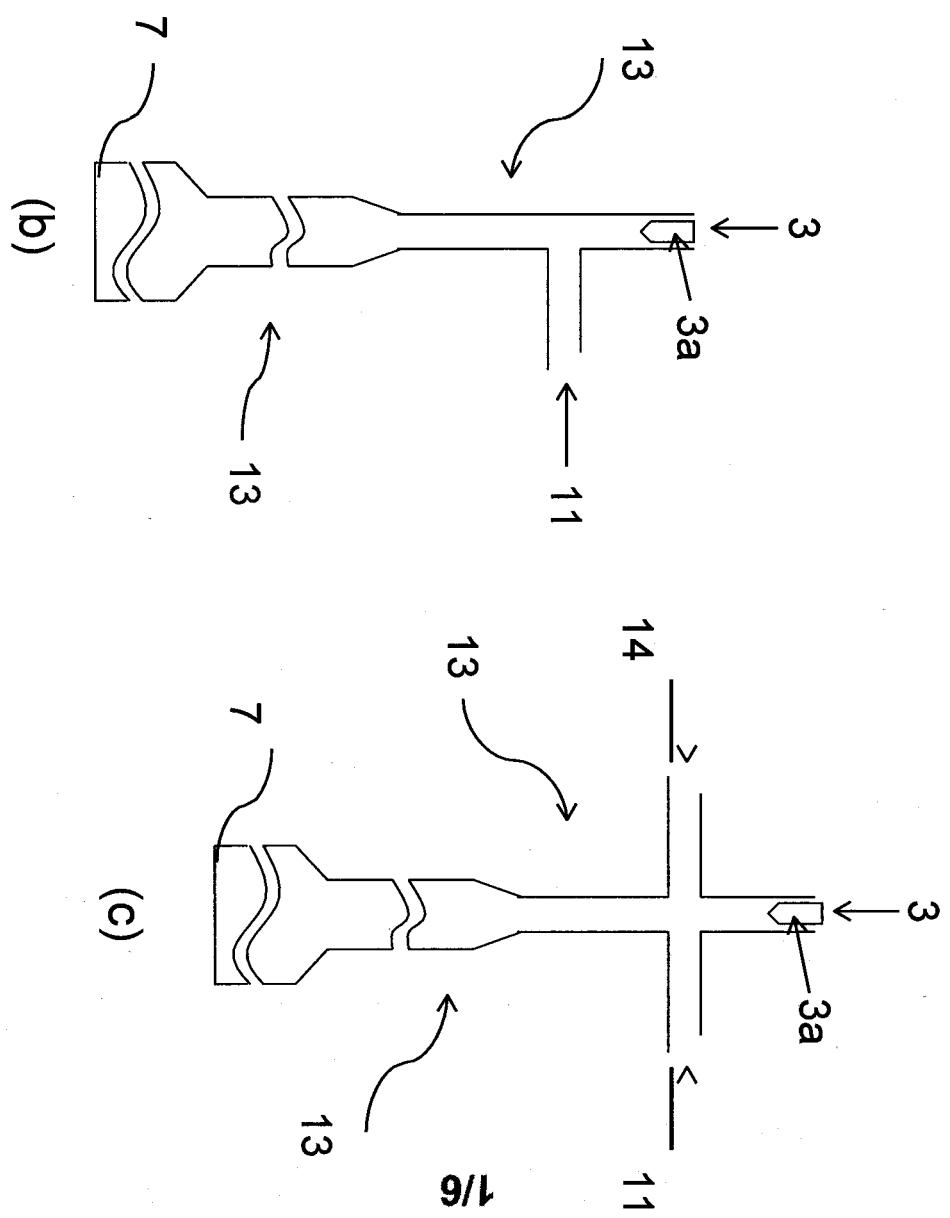
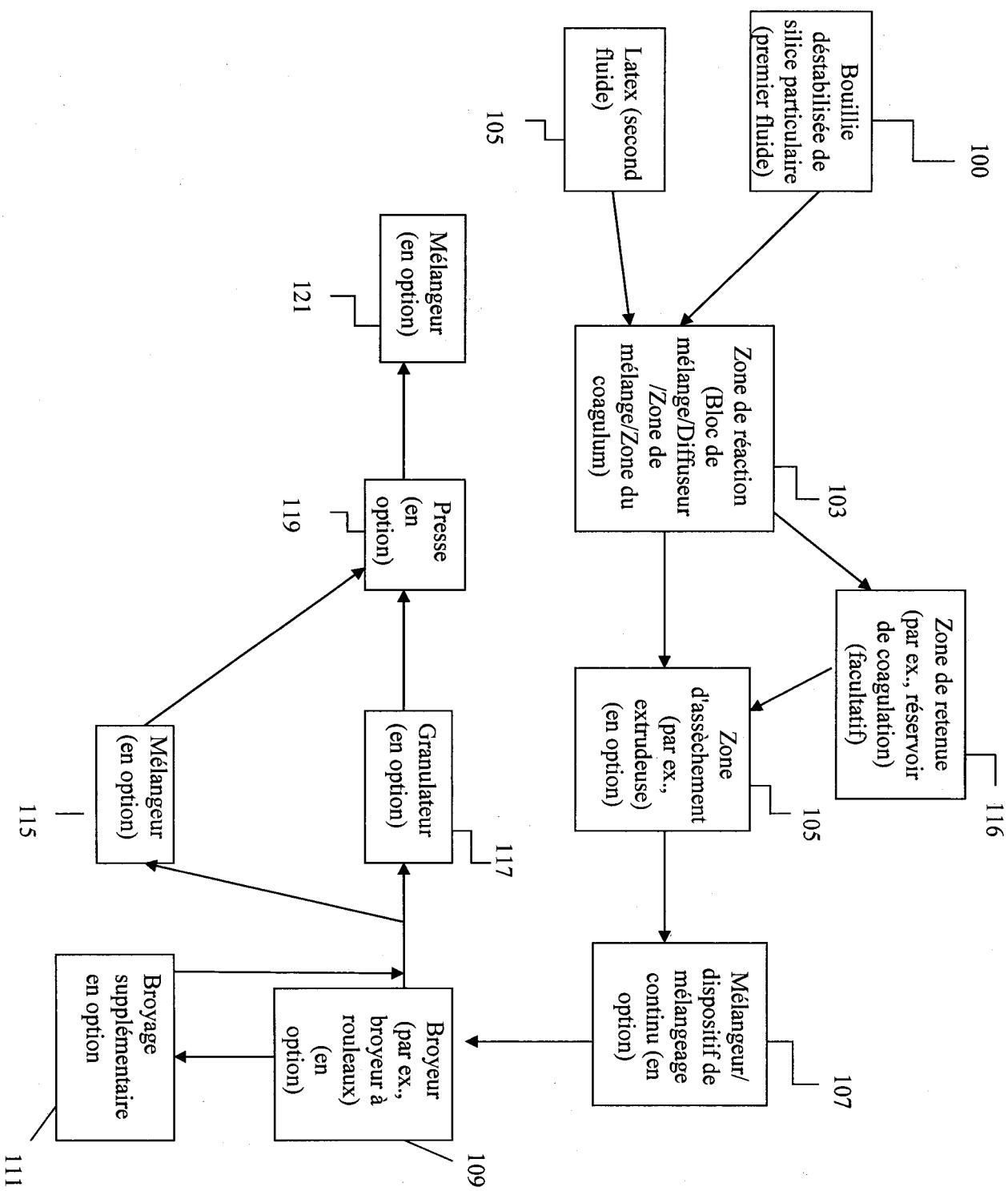


FIG. 1



3/6

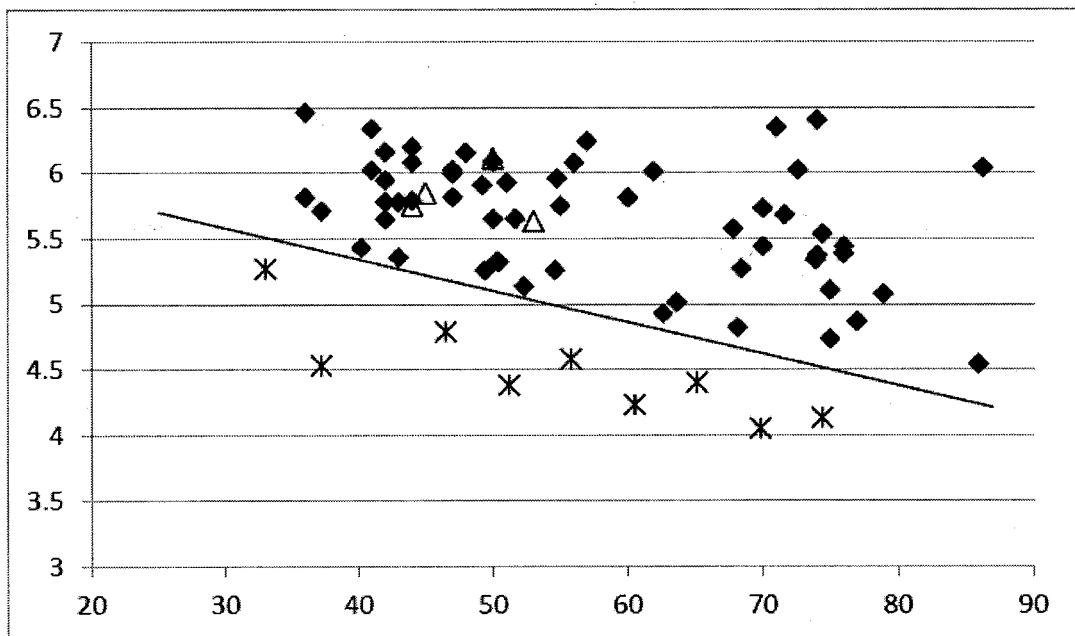


Figure 3A

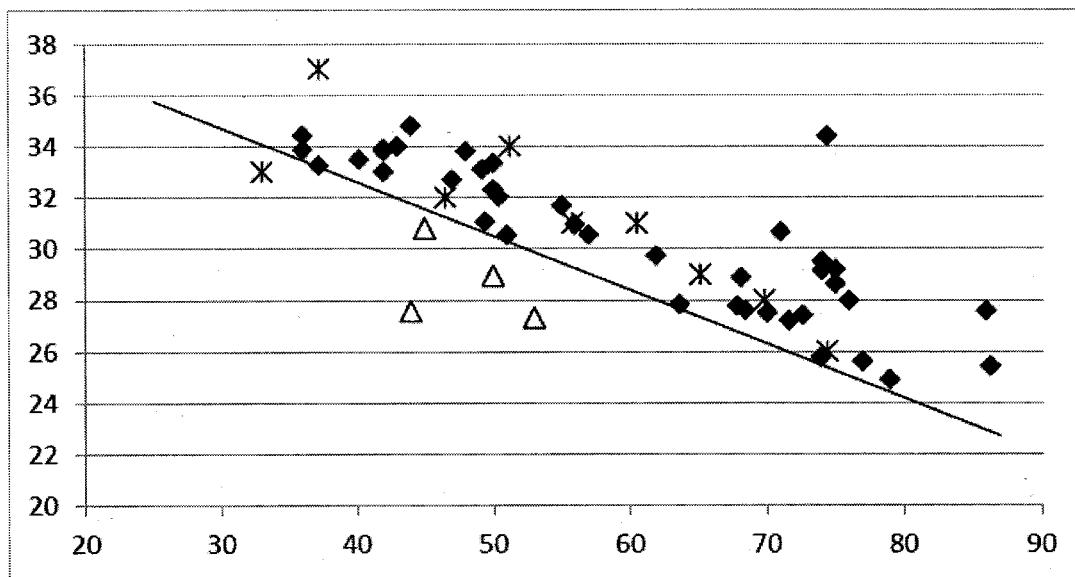


Figure 3B

4/6

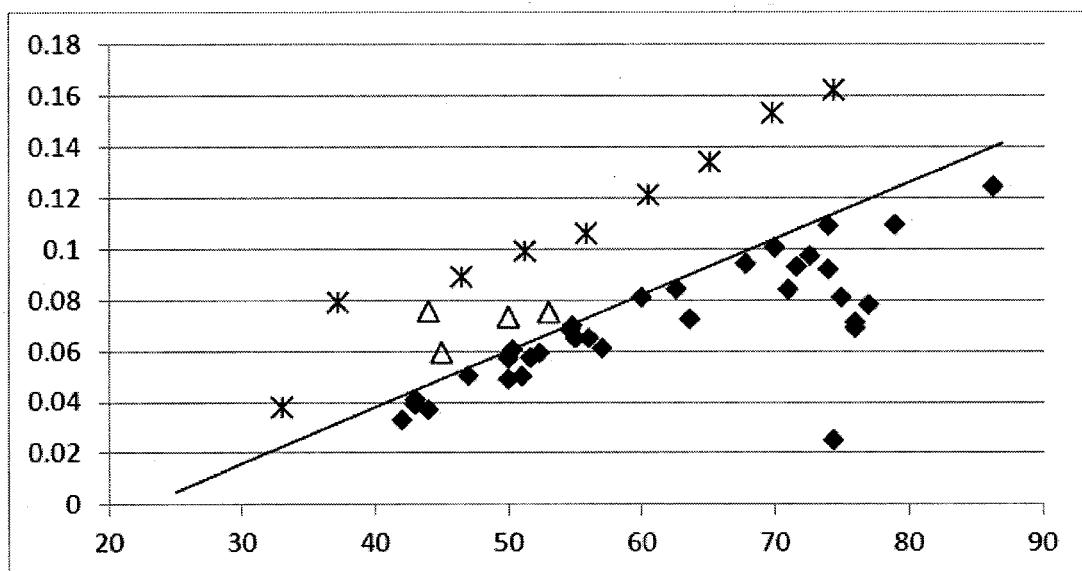


Figure 3C

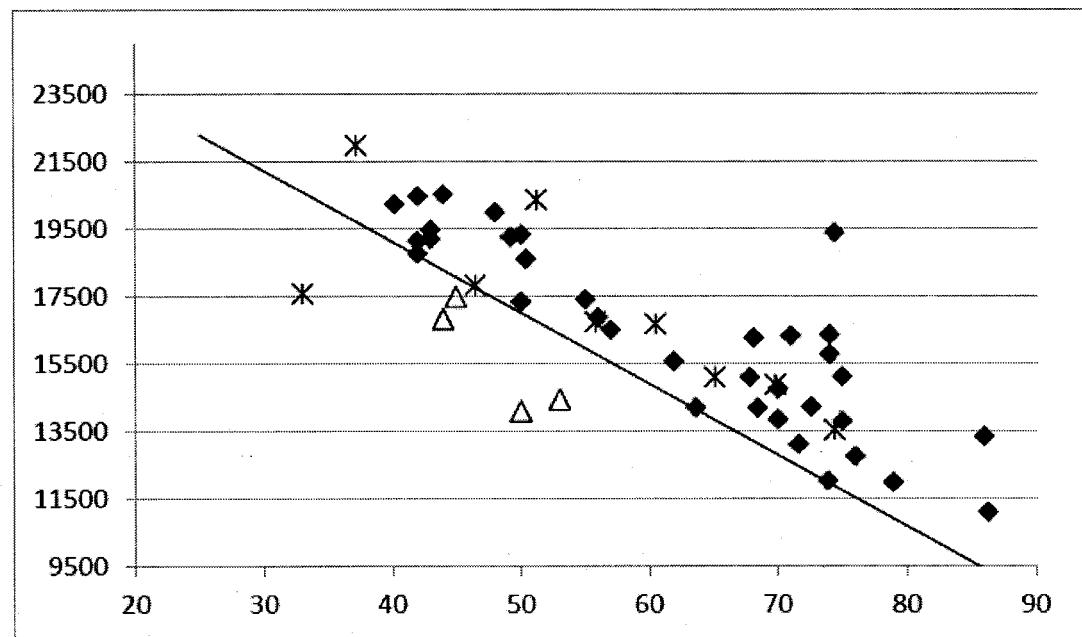


Figure 3D

5/6

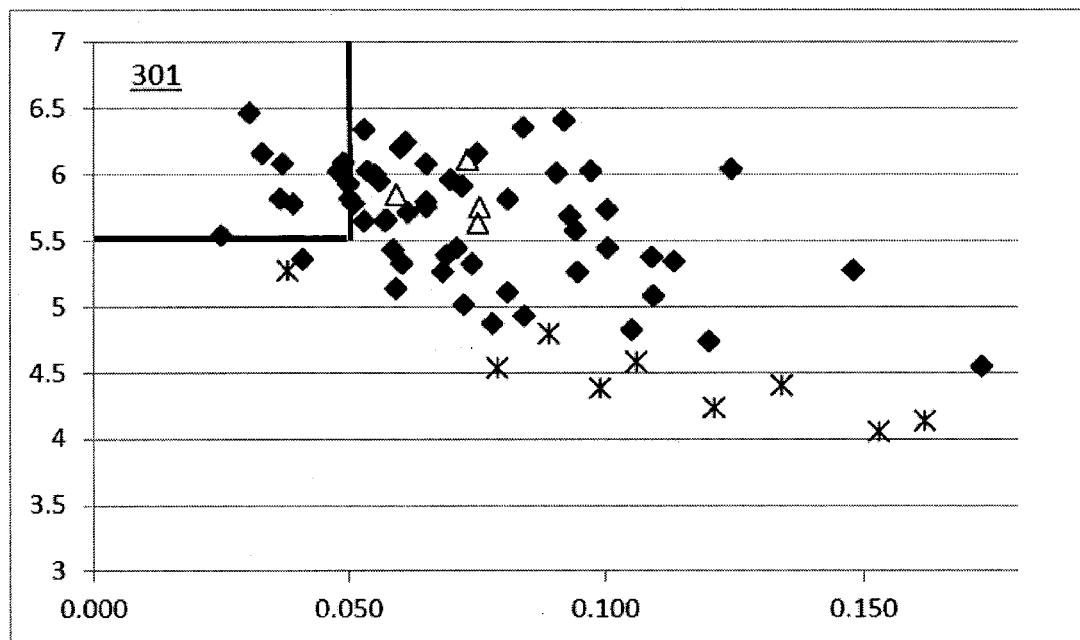


Figure 4

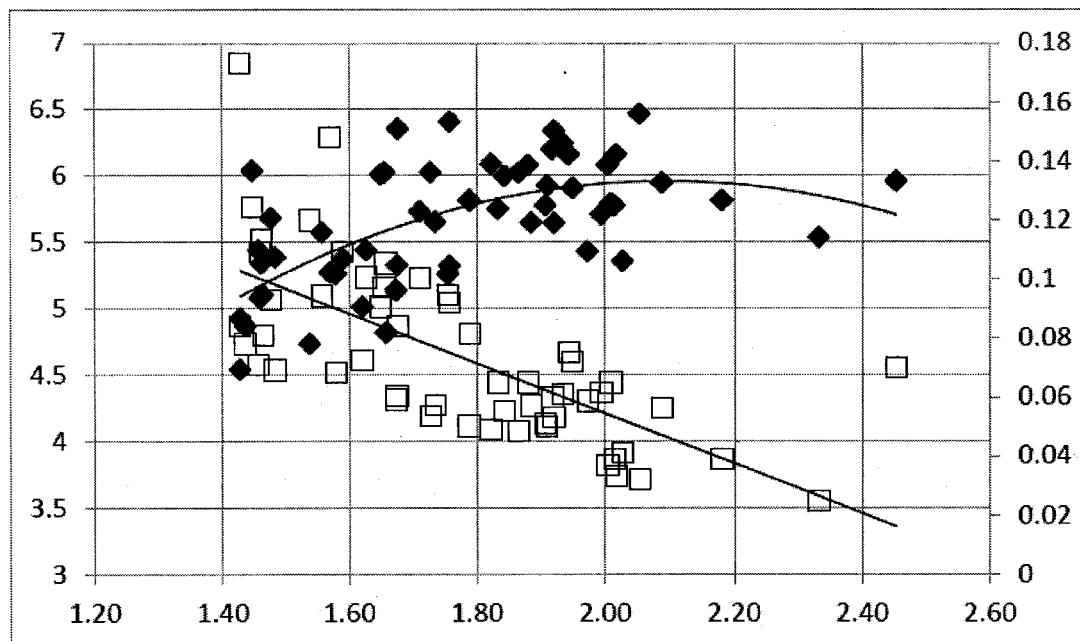


Figure 5

6/6

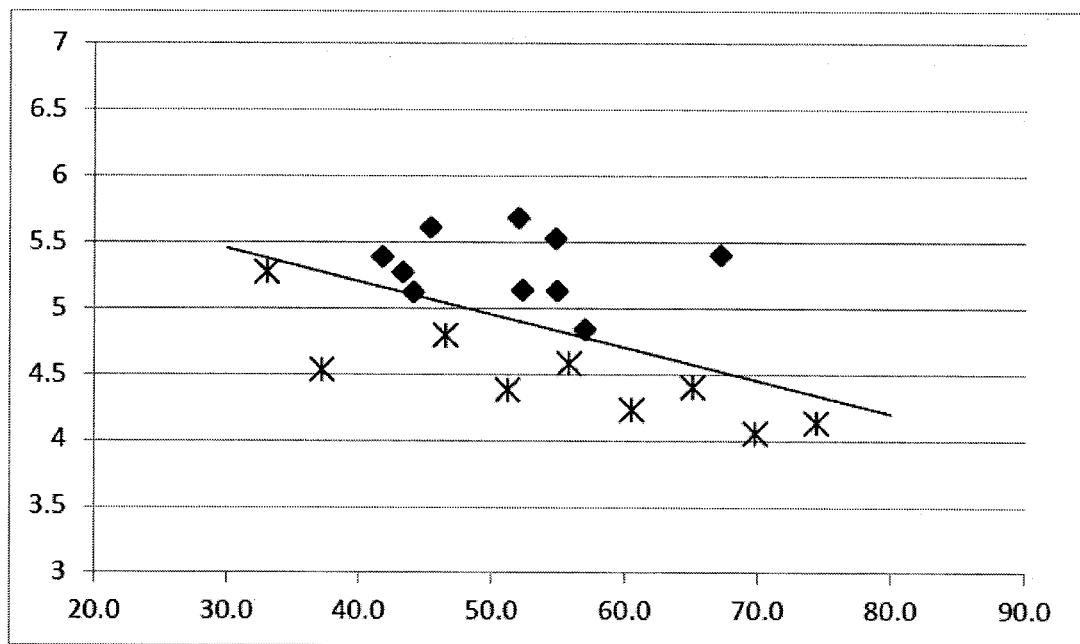


Figure 6

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US5674932 A (AGOSTINI GIORGIO [LU] ET ALL.) 7 octobre 1997 (1997/10/07)

WO02096914 A2 (CROMPTON CORP [US]) 5 décembre 2002 (2002/12/05)

US2009111923 A1 (JIANG PING [US] ET ALL.) 30 avril 2009 (2009/04/30)

WO2016014037 A1 (LI JUNJUAN [CN]) 28 janvier 2016 (2016/01/28)

* Document ne pouvant affecter que la nouveauté *

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT