(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 964 661**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **11 58209**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 J 3/215*** *(2006.01), C 08 J 3/22, C 08 L 7/02, 21/02, C 08 K 3/36, 3/04, 5/372, 5/18*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 15.09.11.

(30) **Priorité :** 15.09.10 US 61/383,182.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 16.03.12 Bulletin 12/11.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

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

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

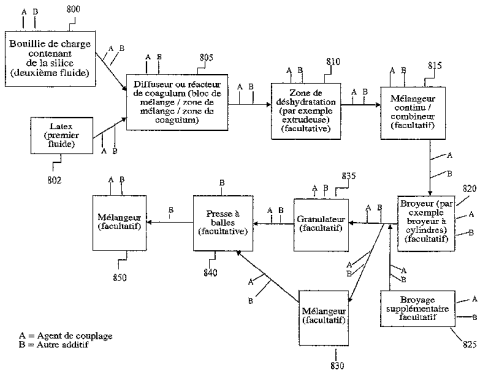
(72) **Inventeur(s) :** MORRIS MICHAEL D, PRAKASH ANAND et RUMPF FREDERICK H..

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

(74) **Mandataire(s) :** CABINET WEINSTEIN.

(54) COMPOSITE ELASTOMERE COMPRENANT UNE CHARGE CONTENANT DE LA SILICE ET PROCEDE POUR LE PRODUIRE.

(57) On décrit un composite d élastomère avec une charge contenant de la silice, conjointement avec des procédés pour sa préparation. On décrit en outre les avantages obtenus avec le composite d'élastomère et les procédés.
FIGURE 1



FR 2 964 661 - A1

La présente invention concerne des composites d'élastomère et en particulier des composites d'élastomère contenant une ou plusieurs charges contenant de la silice, et concerne en outre des procédés pour produire des composites d'élastomère contenant une ou plusieurs charges contenant de la silice et des articles produits à partir du composite d'élastomère ou qui contiennent le composite d'élastomère.

De nombreux produits présentant un intérêt commercial sont formés de compositions élastomères dans lesquelles une charge particulaire est dispersée dans l'un quelconque parmi divers élastomères synthétiques, le caoutchouc naturel ou les mélanges d'élastomères. Le noir de carbone, par exemple, est largement utilisé en tant qu'agent de renforcement dans le caoutchouc naturel et d'autres élastomères. Il est courant de produire un mélange maître, c'est-à-dire un prémélange de charge, d'élastomère et de divers additifs optionnels, tels qu'une huile de dilution. Le mélange maître de noir de carbone peut être préparé avec différentes qualités de noirs de carbone disponibles dans le commerce, qui varient tant la surface spécifique que la structure, laquelle décrit la taille et la complexité des agrégats de noir de carbone formés par la fusion des particules primaires de noir de carbone les unes avec les autres. De nombreux produits présentant un intérêt commercial sont formés de telles compositions élastomères de charge particulaire de noir de carbone dispersée dans du caoutchouc naturel. Ces produits comprennent par exemple les pneus pour véhicules, dans lesquels des compositions élastomères différentes peuvent être utilisées pour la partie de bande de roulement, les flancs, l'armature et la carcasse. D'autres produits comprennent, par exemple, les coussinets de support de moteur, les courroies convoyeuses, les essuie-glaces et analogues.

Une bonne dispersion du noir de carbone dans les composés de caoutchouc naturel a été reconnue depuis un certain temps comme étant l'un des objectifs les plus

importants pour obtenir une bonne qualité et une performance constante des produits, et des efforts considérables ont été alloués au développement de procédures pour déterminer la qualité de dispersion dans un caoutchouc. Les opérations de mélange ont un impact direct sur l'efficacité de mélange et sur la macro-dispersion. En général, on obtient une meilleure macro-dispersion de noir de carbone dans un mélange maître mélangé à sec au moyen d'un mélange plus long et d'un mélange plus intensif. Toutefois, malheureusement, l'obtention d'une meilleure macro-dispersion par un mélange plus long et plus intensif dégrade l'élastomère dans lequel le noir de carbone est dispersé. Ceci est particulièrement problématique dans le cas du caoutchouc naturel, qui est très sensible à la dégradation mécanique/ thermique. Un mélange plus long et plus intensif, utilisant des techniques et dispositifs de mélange connus, tels qu'un mélangeur interne, réduit la masse moléculaire de la composition de mélange maître de caoutchouc naturel. Ainsi, on sait qu'une meilleure macro-dispersion du noir de carbone dans le caoutchouc naturel est obtenue avec une réduction correspondante, généralement indésirable, de la masse moléculaire du caoutchouc.

En plus des techniques de mélange à sec, on sait introduire en continu du latex et une bouillie de noir de carbone dans un réservoir de coagulation agité. Ces techniques "par voie humide" sont couramment utilisées avec un élastomère synthétique, tel que le caoutchouc de styrène-butadiène (SBR). Le réservoir de coagulation contient un coagulant tel qu'une solution de sel ou une solution aqueuse d'acide ayant typiquement un pH d'environ 2,5 à 4. Le latex et la bouillie de noir de carbone sont mélangés et coagulés dans le réservoir de coagulation en petites perles (typiquement de quelques millimètres de diamètre) que l'on appelle un grumeau humide. Le grumeau et l'effluent acide sont séparés, typiquement au moyen d'un tamis secoueur vibrant ou analogue. Le grumeau est ensuite déversé dans un deuxième réservoir agité où il est lavé

pour atteindre un pH neutre ou presque neutre. Ensuite, le grumeau est soumis à des étapes additionnelles de tamisage vibrant et de séchage et analogues. Des variantes de ce procédé ont été suggérées pour la coagulation d'élastomères naturels et synthétiques. Le brevet US N° 4 029 633 de Hagopian et al. attribué en commun décrit un procédé en continu pour la préparation d'un mélange maître d'élastomère. Une bouillie aqueuse de noir de carbone est préparée et mélangée avec un latex d'élastomère naturel ou synthétique. Le mélange subit ce que l'on appelle une opération de crémage, utilisant typiquement l'un quelconque de divers agents de crémage connus. Après le crémage du mélange de noir de carbone/latex, ce dernier est soumis à une étape de coagulation. Spécifiquement, le mélange crémé de noir de carbone/latex est introduit sous la forme d'un seul courant cohérent dans le cœur d'un courant de liqueur de coagulation. Il est dit que le courant solide de mélange crémé de noir de carbone/latex subit un cisaillement et une atomisation par le courant de liqueur de coagulation avant la coagulation, en passant ensuite dans une zone de réaction convenable pour l'achèvement de la coagulation. Après l'étape de coagulation, le grumeau est séparé du produit de rebut, le "sérum", lavé et séché. Un procédé quelque peu similaire est décrit dans le brevet US N° 3 048 559 de Heller et al. Une bouillie aqueuse de noir de carbone est mélangée en continu avec un courant de latex ou d'élastomère naturel ou synthétique. Les deux courants sont mélangés dans des conditions décrites comme mettant en jeu une turbulence hydraulique et un impact violents. Comme dans le cas du brevet de Hagopian mentionné ci-dessus, le courant combiné de bouillie de noir de carbone et de latex d'élastomère est ensuite coagulé par l'addition d'une solution coagulante d'acide ou de sel.

Il y a divers procédés pour produire un mélange maître. Dans un procédé, décrit dans le brevet US N° 6 048 923, un courant continu d'un premier fluide contenant un latex d'élastomère est introduit dans la zone

de mélange du réacteur de coagulum. Un courant continu d'un deuxième fluide contenant une bouillie de noir de carbone est introduit sous pression dans la zone de mélange pour former un mélange avec le latex d'élastomère. Le mélange des deux fluides est suffisamment énergétique pour coaguler presque complètement le latex d'élastomère avec le noir de carbone avant l'extrémité d'évacuation du réacteur de coagulum. Comme le décrit le brevet US N° 6 929 783, le coagulum peut ensuite être introduit dans une extrudeuse d'assèchement. Pour certaines applications, il est souhaitable d'employer des mélanges d'élastomères pour optimiser les propriétés mécaniques du mélange maître et/ou d'un produit en caoutchouc vulcanisé du mélange maître. Les mélanges d'élastomères peuvent être produits par mélange à sec de deux polymères ensemble. En variante, on peut produire des mélanges en co-coagulant un mélange de latex d'élastomères (voir par exemple le brevet US N° 4 271 213) ou en récupérant un mélange de polymères à partir d'un mélange d'un latex d'élastomère et d'une solution contenant un deuxième polymère (voir par exemple le brevet US N° 5 753 742).

Le brevet US N° 6 521 691 décrit un procédé de mélange maître humide dans lequel deux émulsions de polymère et une bouillie de charge peuvent être combinées et ensuite coagulées pour former un mélange maître. De façon similaire, le brevet US N° 6 800 126 décrit que des agrégats de noir de carbone peuvent être mélangés avec une huile et un latex d'élastomère de faible masse moléculaire pour former un prémélange, lequel prémélange peut être combiné avec une émulsion d'un élastomère à base de diène. Un composite de l'élastomère et du noir de carbone est ensuite récupéré à partir du mélange. Le brevet US N° 4 578 411 décrit un procédé dans lequel un latex d'élastomère, une solution d'élastomère, et une charge sont combinés, après quoi un composite des deux élastomères avec la charge est récupéré. Toutefois, toutes ces références décrivent la combinaison de la charge avec l'élastomère et la

coagulation du latex sous la forme d'étapes de traitement séparées. Entre ces ceux étapes de procédé, la charge peut floculer dans l'émulsion au détriment de sa distribution uniforme dans le composite final.

Des compositions d'élastomère contenant de la silice ou des matières particulaires contenant des régions ou phase de silice ont été produites. Par exemple, le brevet US N° 6 028 137 (et les brevets apparentés) décrit des composés élastomères qui contiennent un élastomère et un noir de carbone traité au silicium et, éventuellement, un agent de couplage. Le noir de carbone traité au silicium est un agrégat dans lequel des espèces siliconées sont distribuées sur au moins une partie de l'agrégat de noir de carbone et forment une partie intrinsèque du noir de carbone. Le brevet US N° 6 028 137 et les brevets apparentés concernent globalement l'utilisation de noirs de carbone traités au silicium dans la formation de mélanges maîtres mélangés à sec. L'utilisation de noirs de carbone traités au silicium s'est avérée prometteuse en regard de leur utilisation dans les composés élastomères, mais on a souhaité des améliorations supplémentaires des performances dans des articles formés à partir de composés élastomères.

Quand un noir de carbone traité au silicium (ainsi que d'autres charges contenant de la silice) était utilisé dans un procédé de mélange maître humide, comprenant l'utilisation d'un réacteur de coagulum, on s'attendait à ce que l'utilisation de noir de carbone traité au silicium eût un effet de promotion des avantages obtenus avec les noirs de carbone traités au silicium, comme expliqué dans les brevets antérieurs. Toutefois, on a découvert que les avantages prévus n'étaient pas atteints. Par exemple, l'usure de la bande de roulement pour des composites d'élastomère formés par utilisation de noir de carbone traité au silicium n'était pas la même que dans le cas de l'utilisation d'une charge de noir de carbone, telle qu'un noir de carbone N134 ou N234, même quand le procédé de coagulation par mélange à l'état humide du brevet US

N° 6 075 084 était utilisé. Ceci était déroutant parce que l'on pensait couramment que l'utilisation d'un réacteur de coagulum à mélange par voie humide et le mélange d'un premier fluide de latex d'élastomère avec un deuxième fluide d'un noir de carbone traité au silicium sous pression conduiraient aux mêmes avantages que ceux obtenus par l'utilisation de ce procédé, qui étaient obtenus quand du noir de carbone était utilisé. Dans ces études, des additifs ont été utilisés dans la formation du composite élastomère, lesquels comprenaient un agent de couplage pour amplifier l'interaction du noir de carbone traité au silicium avec l'élastomère et un antioxydant pour minimiser la dégradation par oxydation de l'élastomère durant le traitement et le stockage.

Par conséquent, on a besoin de surmonter les problèmes dans la préparation de composites d'élastomère ayant une charge contenant de la silice dans un procédé de mélange maître humide, tel que celui qui utilise un réacteur de coagulum, de façon à obtenir les propriétés avantageuses qui sont couramment obtenues par l'utilisation de procédés de mélange maître à l'état humide, tels que ceux utilisant un réacteur de coagulum.

Résumé de la Présente Invention

Une caractéristique de la présente invention est la mise à disposition de procédés pour produire des composites d'élastomère utilisant un procédé de mélange maître humide permettant l'utilisation d'une charge contenant de la silice, d'un agent de couplage, et d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, tout en obtenant des propriétés de performances souhaitables.

Des caractéristiques et avantages additionnels de la présente invention seront présentés pour partie dans la description qui suit, et apparaîtront de façon évidente pour partie à partir de la description, ou peuvent être appris grâce à la mise en pratique de la présente invention. Les objectifs et autres avantages de la présente invention vont être réalisés et atteints au moyen des

éléments et combinaisons particulièrement mis en avant dans la description et les revendications annexées.

Pour atteindre ces avantages, ainsi que d'autres, et conformément aux propos de la présente invention, telle qu'elle est représentée et décrite ici dans ses grandes lignes, la présente invention concerne l'introduction ou le placement contrôlé et sélectif d'un agent de couplage et d'un autre additif, tel qu'un antioxydant, dans un procédé de mélange maître humide qui forme un composite d'élastomère.

Par exemple, la présente invention concerne un procédé pour produire un composite d'élastomère dans un procédé de mélange par voie humide. Le procédé comprend, mais sans s'y limiter, la combinaison d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère avec un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire dans une zone de mélange d'un réacteur de coagulum. Pour les propos de la présente invention, il faut comprendre que le réacteur de coagulum ne signifie pas qu'une réaction chimique se déroule nécessairement dans le réacteur de coagulum. Le réacteur de coagulum comprend une chambre (par exemple une chambre de mélange) où le premier fluide et le deuxième fluide sont combinés ou mélangés ensemble de façon que le latex coagule. Dans la présente demande, la chambre, ou chambre de mélange, est parfois appelée zone de mélange du réacteur de coagulum. Le procédé comprend en outre, mais sans s'y limiter, l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, durant le procédé pour produire le composite d'élastomère, de façon que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'autre additif.

Egalement, la présente invention concerne un procédé pour produire un composite d'élastomère, qui comprend, mais sans s'y limiter, l'introduction d'un courant continu de premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un

réacteur de coagulum ; et l'introduction d'un courant continu de deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère. De préférence, la charge contenant de la silice particulaire est efficace pour coaguler le latex d'élastomère. De préférence également, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum est suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum. Le procédé comprend en outre, mais sans s'y limiter, l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, de façon que la charge contenant de la silice particulaire vienne au contact de l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'autre additif.

En outre, la présente invention concerne un procédé pour préparer un composite d'élastomère dans un procédé de mélange par voie humide utilisant une seule étape d'addition de latex. Le procédé comprend, mais sans s'y limiter, la combinaison d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère avec un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire dans une zone de mélange. Le procédé comprend en outre, mais sans s'y limiter, l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, durant le procédé pour préparer le composite d'élastomère, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont ajoutés à peu près en même temps durant le procédé, et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition en une seule étape.

La présente invention concerne aussi un procédé pour produire un composite d'élastomère utilisant un réacteur de coagulum ou une zone de réacteur et une addition de latex en une seule étape. Le procédé comprend, mais sans s'y

limiter, l'introduction d'un courant continu de premier fluide comprenant le latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ; et l'introduction d'un courant continu de deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère. De préférence, la charge contenant de la silice particulaire est efficace pour coaguler le latex d'élastomère. De préférence également, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum est suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum. Le procédé comprend en outre, mais sans s'y limiter, l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, dans le procédé qui forme le composite d'élastomère, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition en une seule étape.

En outre, la présente invention concerne un procédé pour préparer un composite d'élastomère dans un procédé de mélange par voie humide utilisant une addition du latex à étapes multiples. Le procédé comprend, mais sans s'y limiter, la combinaison d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère avec un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire dans une zone de mélange. Le procédé comprend en outre, mais sans s'y limiter, l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, durant le procédé qui forme le composite d'élastomère, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition en étapes multiples.

De plus, la présente invention concerne un procédé

pour produire un composite d'élastomère qui comprend, mais sans s'y limiter, l'introduction d'un courant continu de premier fluide comprenant le latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ; et l'introduction d'un courant continu de deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère. De préférence, la charge contenant de la silice particulaire est efficace pour coaguler le latex d'élastomère. De préférence également, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum est suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum. Le procédé comprend en outre, mais sans s'y limiter, l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant, dans le procédé pour produire le composite d'élastomère, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition à étapes multiples.

La présente invention concerne en outre des composites d'élastomère formés à partir de l'un quelconque ou plusieurs des procédés de la présente invention. La présente invention concerne des articles qui sont produits à partir du ou des composites élastomères de la présente invention ou contiennent ceux-ci.

Egalement, la présente invention concerne un composite d'élastomère ayant au moins un élastomère, du noir de carbone traité au silicium, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant. De préférence, l'élastomère est le caoutchouc naturel ou contient du caoutchouc naturel. Le noir de carbone traité au silicium peut être présent en une quantité d'environ 40 à 60 phr ou d'autres quantités. Lorsqu'il est durci par chauffage dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant

un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation), le composite d'élastomère a une tan delta, mesurée à 60°C, inférieure à 0,130. Par exemple, tan delta peut être d'au plus 0,120, d'au plus 0,110, ou d'au plus 0,100.

La présente invention concerne de plus un composite d'élastomère ayant au moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant. De préférence, le latex d'élastomère est le caoutchouc naturel ou contient du caoutchouc naturel. La charge contenant de la silice peut être présente en une quantité d'environ 40 à 90 phr (ou d'autres quantités). Le composite d'élastomère a un rapport T300/T100:tan delta (tan delta mesurée à 60°C) de 47 à 70, par exemple de 50 à 55, de 55 à 60, de 60 à 65, ou de 65 à 70.

La présente invention concerne en outre un composite d'élastomère ayant au moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, tel qu'un antioxydant. La charge contenant de la silice peut être présente en une quantité d'environ 10 à 90 phr (ou d'autres quantités). Lorsque l'autre additif est un antioxydant, le composite d'élastomère, tel que produit, a un taux d'antioxydant libre d'au moins 70 % en masse de l'antioxydant présent dans le composite, par exemple de 75 % à 90 %, de 80 % à 95 %, ou de 85 % à 99 %.

On doit comprendre que tant la description générale qui précède que la description détaillée qui suit sont exemplaires et explicatives uniquement et sont destinées à offrir une explication plus poussée de la présente invention telle que revendiquée.

Les dessins joints, qui sont incorporés dans cette demande et en constituent une partie, illustrent diverses caractéristiques de la présente invention et, conjointement avec la description, servent à expliquer les principes de

la présente invention.

Brève Description des Dessins

La Figure 1 est une illustration en organigramme schématique d'étapes de traitement que l'on peut utiliser dans les procédés de la présente invention.

La Figure 1a est un diagramme schématique d'un exemple d'un dispositif pour préparer un mélange maître d'élastomère de la présente invention.

La Figure 2 est une illustration en organigramme schématique d'un exemple d'un dispositif et d'un procédé pour préparer un mélange maître d'élastomère de la présente invention.

La Figure 3 est un organigramme schématique d'une partie d'un mode de réalisation alternatif de la ligne de production de mélange maître de la Figure 2, montrant le mélangeur en continu de la Figure 2, vu en coupe.

La Figure 4 est un graphique décrivant des modèles d'interactions de noir de carbone traité au silicium ou de noir de carbone avec des additifs de type agent de couplage et antioxydant.

La Figure 5 est un graphique décrivant des modèles d'interactions charge de silice avec des additifs de type agent de couplage et antioxydant.

Description Détaillée de la Présente Invention

La présente invention concerne l'introduction sélective ou stratégique d'au moins un agent de couplage et d'au moins un autre additif, tel qu'au moins un antioxydant, dans une formulation de composite d'élastomère, qui contient au moins une charge contenant de la silice et au moins un latex d'élastomère. Sans l'introduction sélective ou stratégique d'au moins un agent de couplage et d'au moins un autre additif, tel qu'au moins un antioxydant, l'utilisation d'une charge contenant de la silice dans un procédé de mélange maître par voie humide, tel qu'un procédé utilisant un réacteur de coagulum ou une

autre chambre de coagulation ou une chambre de mélange d'un dispositif pour effectuer un procédé de coagulation par mélange à l'état humide, ne conduirait pas aux propriétés bénéfiques susceptibles d'être obtenues avec de tels procédés. En outre, avec la présente invention et l'introduction sélective et stratégique d'au moins un agent de couplage et d'au moins un autre additif, tel qu'au moins un antioxydant, dans un procédé de mélange maître par voie humide qui comprend au moins une charge contenant de la silice et au moins un latex d'élastomère, il est possible d'obtenir des propriétés encore davantage améliorées que ce qui était prévu avec de tels procédés, et par conséquent d'obtenir des propriétés de performance qui ne pouvaient antérieurement pas être obtenues par utilisation de cette technologie.

Pour les propos de la présente invention, un "autre additif", tel qu'utilisé ici, est un additif qui est ajouté au latex d'élastomère et qui n'est pas un élastomère ou une charge. "L'autre additif" devrait être présent en plus de la ou des charges présentes et des élastomères présents. Par exemple, "l'autre additif" peut être un ou plusieurs antioxydants. "L'autre additif" peut être un ou plusieurs inhibiteurs de dégradation. En variante, "l'autre additif" peut être constitué d'agents de mise en œuvre et/ou de diluants et analogues qui devraient entrer en compétition avec l'agent de couplage et par conséquent empêcher l'agent de couplage de s'attacher sur la charge. Dans les détails ci-dessous, on mentionne un exemple d'un "autre additif", à savoir un antioxydant, mais il faut comprendre que ceci a un but d'exemple uniquement.

De façon plus spécifique, on a découvert, avec la présente invention, qu'en produisant un composite d'élastomère par l'intermédiaire d'un procédé de mélange maître par voie humide, utilisant au moins un antioxydant, au moins un agent de couplage, et une charge contenant de la silice, si l'antioxydant peut venir au contact, s'attacher, ou réagir avec la charge contenant de la silice

en l'absence de l'agent de couplage, ceci peut conduire à une diminution des propriétés de performance du composite d'élastomère. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie particulière, on pense que si l'antioxydant a la possibilité de venir en contact avec la charge contenant de la silice sans aucune compétition par l'agent de couplage, l'antioxydant est capable d'empêcher l'agent de couplage de s'attacher sur les sites réactionnels de la charge contenant de la silice et par conséquent empêcher sensiblement les avantages atteints avec un agent de couplage en association avec une charge contenant de la silice.

Avec la présente invention, on décrit essentiellement deux approches concernant cette découverte. Premièrement, on peut préparer un composite d'élastomère dans un procédé de mélange maître par voie humide ou de mélange par voie humide, dans lequel un premier fluide, contenant au moins le latex d'élastomère, est mélangé avec un deuxième fluide qui contient au moins une charge contenant de la silice particulaire pour former un composite d'élastomère, dans lequel l'agent de couplage est introduit d'une manière telle que la charge contenant de la silice vienne en contact avec l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne en contact avec l'antioxydant. Au moyen de ce procédé, ceci permet à l'agent de couplage de s'attacher, réagir ou autrement être en contact avec la charge contenant de la silice sans aucune compétition provenant de l'antioxydant et, par conséquent, on peut obtenir tous les avantages de l'interaction agent de couplage / charge contenant de la silice. Ce procédé pourrait être considéré une addition séquentielle ou un procédé séquentiel en regard de l'agent de couplage et de l'antioxydant.

La deuxième approche met en jeu la production d'un composite d'élastomère dans un procédé de mélange par voie humide ou de mélange maître par voie humide, dans lequel un premier fluide contenant au moins un latex d'élastomère est

combiné avec un deuxième fluide contenant au moins une charge contenant de la silice particulaire pour former un composite d'élastomère, et au moins un agent de couplage et au moins un antioxydant sont introduits dans ce procédé de telle sorte que l'agent de couplage et l'antioxydant soient ajoutés à peu près en même temps. Dans cette approche, l'agent de couplage a une certaine compétition potentielle du fait de la présence de l'antioxydant, mais en étant également présent ou presque également présent avec l'antioxydant, l'agent de couplage est capable d'interagir avec la charge contenant de la silice pour atteindre les avantages de performance souhaitables avec un traitement de mélange par voie humide. L'interférence liée au fait que l'antioxydant est présent avec l'agent de couplage est bien plus faible que dans le cas où l'antioxydant est introduit en premier et vient en contact avec la charge contenant de la silice sans aucune compétition provenant d'un agent de couplage.

En ce qui concerne la charge contenant de la silice, on peut utiliser un ou plusieurs types de charge contenant de la silice dans n'importe lequel des procédés de la présente invention. Comme décrit ici, le deuxième fluide contient ou comprend la ou les charges contenant de la silice particulaire. Le "deuxième fluide" peut être introduit sur une base continue, une base semi-continue, ou une base discontinue. Le "deuxième fluide" peut être introduit par l'intermédiaire d'un point d'entrée ou d'injection ou par l'intermédiaire de plusieurs points d'entrée ou d'injection pour les propos de l'un quelconque des procédés de la présente invention.

Pour les propos de la présente invention, la charge contenant de la silice comprend n'importe quelle charge qui a une teneur en silice d'au moins 0,1 % en poids, par rapport au pourcentage en poids de la charge. La charge contenant de la silice peut contenir un pourcentage en poids de silice d'au moins 0,3 % en poids, d'au moins 0,5 % en poids, d'au moins 1 % en poids, d'au moins 5 % en poids,

d'au moins 7,5 % en poids, d'au moins 10 % en poids, d'au moins 15 % en poids, d'au moins 17,5 % en poids, 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, ou de 0,1 % en poids à 100 % en poids, de 2 % en poids à 100 % en poids, de 5 % en poids à 99 % en poids, de 10 % en poids à 90 % en poids, de 15 % en poids à 90 % en poids, de 15 % en poids à 50 % en poids, de 15 % en poids à 35 % en poids, ou inférieur ou égal à 50 % en poids, et n'importe quels autres pourcentages en poids, tous les pourcentages en poids étant basés sur le poids total de la charge contenant de la silice. La charge contenant de la silice peut être ou contenir de la silice précipitée, de la silice fumée, du noir de carbone revêtu de silice, et/ou du noir de carbone traité au silicium. N'importe laquelle des charges contenant de la silice peut être chimiquement fonctionnalisée, de façon à avoir des groupes chimiques rattachés, tels que des groupes organiques rattachés. On peut utiliser n'importe quelle combinaison de charges contenant de la silice. En outre, la ou les charges contenant de la silice peuvent être utilisées en combinaison, en option, avec n'importe quelle charge ne contenant pas de silice, telle qu'un ou plusieurs noirs de carbone.

Dans le noir de carbone traité au silicium, une espèce siliconée, telle qu'un oxyde ou carbure de silicium, est distribuée dans au moins une partie de l'agrégat de noir de carbone à titre de partie intrinsèque du noir de carbone. Les noirs de carbone conventionnels existent sous la forme d'agrégats, chaque agrégat étant constitué d'une seule phase, qui est du carbone. Cette phase peut exister sous la forme d'une cristallite graphitique et/ou de carbone amorphe, et est habituellement un mélange des deux formes. Les agrégats de noir de carbone peuvent être modifiés par déposition d'espèces siliconées, telles que la silice, sur

au moins une partie de la surface des agrégats de noir de carbone. Le résultat peut être décrit comme un noir de carbone revêtu de silicium.

Les matériaux décrits ici comme étant des noirs de carbone traités au silicium ne sont pas des agrégats de noir de carbone qui ont été revêtus ou autrement modifiés, mais représentent en fait un type différent d'agrégat ayant deux phases. Une phase est du carbone, qui va toujours être présent sous forme de cristallite graphitique et/ou de carbone amorphe, tandis que la deuxième phase est de la silice (et éventuellement d'autres espèces siliconées). Ainsi, la phase d'espèce siliconée du noir de carbone traité au silicium est une partie intrinsèque de l'agrégat; elle est distribuée dans au moins une partie de l'agrégat. Divers noirs de carbone traités au silicium sont disponibles chez Cabot Corporation sous le nom Ecoblack™. On appréciera le fait que les agrégats multiphases sont très différents des noirs de carbone revêtus de silicium mentionnés ci-dessus, qui sont constitués d'agrégats de noir de carbone à une seule phase préformés sur la surface desquels est déposée une espèce siliconée. Ces noirs de carbone peuvent être traités en surface afin qu'une fonctionnalité silice soit placée sur la surface de l'agrégat de noir de carbone, comme décrit par exemple dans le brevet US N° 6 929 783.

Le noir de carbone traité au silicium peut comprendre des régions contenant du silicium principalement au niveau de la surface d'agrégat du noir de carbone, tout en faisant partie du noir de carbone, et/ou le noir de carbone traité au silicium peut comprendre des régions contenant du silicium distribuées dans tout l'agrégat de noir de carbone. Le noir de carbone traité au silicium peut être oxydé. Le noir de carbone traité au silicium peut contenir d'environ 0,1 % à environ 50 % en poids de silicium, par rapport au poids du noir de carbone traité au silicium. Ces quantités peuvent être d'environ 0,5 % en poids à environ 25 % en poids, d'environ 1 % en poids à environ 15 % en

poids, d'environ 2 % en poids à environ 10 % en poids, d'environ 3 % en poids à environ 8 % en poids, d'environ 4 % en poids à environ 5 % en poids ou à environ 6 % en poids, tous ces pourcentages étant basés sur le poids du noir de carbone traité au silicium.

L'homme du métier reconnaîtra que, séparément de la teneur en silicium du noir de carbone traité au silicium, la surface de la particule peut aussi avoir diverses quantités de silice et de noir de carbone. Par exemple, la surface du noir de carbone traité au silicium peut contenir d'environ 5 % à environ 95 % de silice, par exemple d'environ 10 % à environ 90 %, d'environ 15 % à environ 80 %, d'environ 20 % à environ 70 %, d'environ 25 % à environ 60 %, d'environ 30 % à environ 50 %, ou d'environ 35 % à environ 40 %, par exemple jusqu'à environ 20 % ou jusqu'à environ 30 % de silice. La quantité de silice à la surface peut être déterminée par la différence entre les surfaces des particules, telle que mesurée par l'indice d'iode (ASTM D-1510) et l'adsorption d'azote (c'est-à-dire BET, ASTM D6556).

La bouillie de charge particulaire ("le deuxième fluide") peut être produite conformément à n'importe quelle technique connue de l'homme du métier. Dans un exemple de procédé employant une charge contenant de la silice, telle que des pastilles, la charge peut être combinée avec de l'eau, et le mélange résultant passe dans un broyeur colloïdal, un broyeur à pipeline, ou analogue, pour former un fluide en dispersion. Le fluide passe ensuite dans un homogénéisateur qui disperse plus finement la charge dans le liquide porteur afin de former la bouillie. Des exemples d'homogénéisateurs comprennent, mais sans s'y limiter, le système Microfluidizer® disponible dans le commerce chez Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA). Conviennent également les homogénéisateurs tels que les modèles d'homogénéisateurs des séries MS 18, MS45 et MC120 disponibles chez APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA). D'autres

homogénéisateurs convenables sont disponibles dans le commerce et apparaîtront de façon évidente à l'homme du métier au vu des bénéfices de la présente description. La pression opérationnelle optimale sur l'homogénéisateur peut dépendre du dispositif considéré, de la composition de la charge et de la teneur en charge. A titre d'exemple, l'homogénéisateur peut fonctionner sous une pression d'environ 68,94 kPa (10 psi) à environ 34,47 MPa (5000 psi) ou plus, par exemple d'environ 68,94 kPa (10 psi) à environ 6,89 MPa (1000 psi), d'environ 6,89 MPa (1000 psi) à environ 11,72 MPa (1700 psi), d'environ 11,72 MPa (1700 psi) à environ 15,17 MPa (2200 psi), d'environ 15,17 MPa (2200 psi) à environ 18,62 MPa (2700 psi), d'environ 18,62 MPa (2700 psi) à environ 22,76 MPa (3300 psi), d'environ 22,76 MPa (3300 psi) à environ 26,2 MPa (3800 psi), d'environ 26,2 MPa (3800 psi) à environ 29,65 MPa (4300 psi), ou d'environ 29,65 MPa (4300 psi) à environ 34,47 MPa (5000 psi). En fonction du procédé de mélange maître par voie humide employé, on peut utiliser une forte teneur en charge pour réduire la tâche d'élimination de l'eau en excès ou d'un autre support. Dans le procédé de mélange maître par voie humide préféré décrit ici, on peut employer d'environ 5 à 30 % en poids de charge, par exemple d'environ 5 à environ 9 % en poids, d'environ 9 à environ 12 % en poids, d'environ 12 à environ 16 % en poids, d'environ 16 à environ 20 % en poids, d'environ 20 à environ 24 % en poids, d'environ 24 à environ 27 % en poids, ou d'environ 27 à environ 30 % en poids, par rapport au pourcentage en poids du mélange maître. L'homme du métier reconnaîtra, au vu des bénéfices de cette description, que la teneur en charge (en pourcentage en poids) de la bouillie devrait être coordonnée à d'autres variables de procédé durant le procédé de mélange maître par voie humide pour que soit atteinte une teneur en charge souhaitée (en phr) dans le produit final.

La bouillie peut être utilisée dans la production d'un mélange maître immédiatement après préparation. Les

conduites de fluide transportant la bouillie et de quelconques réservoirs de retenue facultatifs et analogues peuvent établir ou maintenir des conditions qui maintiennent sensiblement la dispersion de la charge dans la bouillie. A savoir, une réagglomération ou une décantation importante de la charge particulaire dans la bouillie devrait être empêchée ou réduite dans une mesure raisonnablement pratique.

Tel qu'utilisé ici, le terme "agrégat" se réfère à la plus petite unité dispersible de la charge. Par exemple, les agrégats de noir de carbone sont constitués de particules primaires de noir de carbone et ne peuvent généralement pas être rompus en morceaux plus petits par des forces mécaniques. Tel qu'utilisé ici, le terme "agglomérat" se réfère à une pluralité d'agrégats en contact physiques les uns avec les autres et maintenus ensemble par des forces physiques. Ces agglomérats peuvent être rompus par des forces mécaniques en des unités plus petites ou des particules ; les unités plus petites peuvent être des agrégats, des agglomérats plus petits, ou les deux.

En ce qui concerne le "premier fluide", qui contient au moins un latex d'élastomère, le premier fluide peut contenir un ou plusieurs latex d'élastomères. Les fluides de latex d'élastomère convenables comprennent les latex d'élastomères tant naturels que synthétiques et les mélanges de latex. Le latex devrait être approprié pour le procédé de mélange maître par voie humide sélectionné et pour l'application ou le propos visé du produit en caoutchouc final. L'homme du métier est capable de sélectionner un latex d'élastomère convenable ou un mélange convenable de latex d'élastomères pour une utilisation dans les procédés et dispositifs décrits ici, au vu des bénéfices de cette description. Des exemples d'élastomères comprennent, mais sans s'y limiter, les caoutchoucs, les polymères (par exemple homopolymères, copolymères et/ou terpolymères) de 1,3-butadiène, de styrène, d'isoprène,

d'isobutylène, de 2,3-dialkyl-1,3-butadiène où l'alkyle peut être méthyle, éthyle, propyle, etc., d'acrylonitrile, d'éthylène, de propylène et analogues. L'élastomère peut avoir une température de transition vitreuse (Tg), telle que mesurée par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), située dans la plage allant d'environ -120°C à environ 0°C. Des exemples comprennent, mais sans s'y limiter, le caoutchouc de styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc naturel et ses dérivés tels que le caoutchouc chloré, le polybutadiène, le polyisoprène, le copoly(styrène/butadiène), et les dérivés coupés d'huile de n'importe lesquels de ceux-ci. On peut aussi utiliser des mélanges de n'importe lesquels des précédents. Le latex peut être dans un véhicule aqueux liquide. Des caoutchoucs synthétiques convenables particuliers comprennent : les copolymères d'environ 10 à environ 70 % en poids de styrène et d'environ 90 à environ 30 % en poids de butadiène, tels 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 copolymère de 50 parties de styrène et de 50 parties de butadiène ; les polymères et copolymères de diènes conjugués tels que le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, et analogues, et les copolymères de ces diènes conjugués avec un monomère contenant un groupe éthylénique copolymérisable avec ceux-ci tel que le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, l'acrylonitrile, la 2-vinylpyridine, la 5-méthyl-2-vinylpyridine, la 5-éthyl-2-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, les acrylates à substitution alkyle, la vinylcétone, la méthylisopropénylcétone, le méthylvinyléther, les acides α-méthylènecarboxyliques et leurs esters et amides tels que l'acide acrylique et un amide d'acide dialkylacrylique. Sont également utilisables ici les copolymères d'éthylène et d'autres α-oléfines supérieures telles que le propylène, le butène-1 et le pentène-1. Comme noté plus loin, les compositions de

caoutchouc peuvent contenir, en plus de l'élastomère et de la charge et de l'agent de couplage, divers auxiliaires de mise en œuvre, huiles de dilution, agents anti-dégradation et/ou autres additifs.

Des exemples de latex de caoutchouc naturel comprennent, mais sans s'y limiter, le latex de plantation, le concentré de latex (produit par exemple par évaporation, centrifugation ou écrémage), le latex écrémé (par exemple le surnageant restant après production du concentré de latex par centrifugation) et les mélanges de deux ou plus de deux quelconques de ceux-ci, en n'importe quelles proportions. Le latex devrait être approprié pour le procédé de mélange maître par voie humide sélectionné et pour le propos ou l'application visé du produit en caoutchouc final. Le latex est typiquement fourni dans un véhicule liquide aqueux. La sélection d'un latex ou mélange de latex convenable va bien rentrer dans le cadre des aptitudes de l'homme du métier, à la lumière des bénéfices de la présente description et de la connaissance des critères de sélection généralement bien reconnus dans l'industrie.

Les composites d'élastomère peuvent être préparés avec une introduction de charge d'au moins environ 40 phr, d'au moins environ 50 phr, d'au moins environ 55 phr, d'au moins environ 60 phr, d'au moins environ 65 phr, ou d'au moins environ 70 phr de noir de carbone, par exemple d'environ 40 à environ 70 phr, d'environ 50 à environ 75 phr, d'environ 55 à environ 80 phr, de 60 à environ 85 phr, de 65 à environ 90 phr, de 70 à environ 90 phr, de 40 à environ 60 phr, entre 50 et environ 65 phr, de 55 à environ 80 phr, d'environ 60 à environ 90 phr, d'environ 65 à environ 80 phr, ou d'environ 70 à environ 80 phr.

En ce qui concerne l'agent de couplage, ou plusieurs agents de couplage sont utilisés dans l'un quelconque des procédés de la présente invention. L'agent de couplage peut être ou comprendre un ou plusieurs agents de couplage de type silane, un ou plusieurs agents de couplage de type

zirconate, un ou plusieurs agents de couplage de type titanate, ou un ou plusieurs agents de couplage de type nitro, ou l'une quelconque de leurs combinaisons. L'agent de couplage peut être ou comprendre du bis(3-triéthoxysilylpropyl)tétrasulfane (par exemple Si 69 d'Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol Company), du bis(3-triéthoxysilylpropyl)disulfane (par exemple Si 75 et Si 266 d'Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), du 3-thiocyanatopropyltriéthoxysilane (par exemple Si 264 d'Evonik Industries), du γ-mercaptopropyl-triméthoxysilane (par exemple VP Si 163 d'Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol Company), du γ-mercaptopropyltriéthoxysilane (par exemple VP Si 263 d'Evonik Industries), du zirconium-dinéoalcanolatodi(3-mercapto)propionato-O,N,N'-bis(2-méthyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexane, et/ou des agents de couplage qui sont chimiquement similaires ou ont le ou les mêmes groupes chimiques. Des exemples spécifiques additionnels d'agents de couplage, indiqués par leurs noms commerciaux, comprennent, mais sans s'y limiter, VP Si 363 d'Evonik Industries. L'agent de couplage peut être présent en n'importe quelle quantité dans le composite d'élastomère. Par exemple, l'agent de couplage peut être présent dans le composite d'élastomère en une quantité d'au moins 0,2 partie pour cent parties de silice (en masse) dans la charge contenant de la silice, d'environ 0,2 à 60 parties pour cent parties de silice dans la charge contenant de la silice, d'environ 1 à 30 parties pour cent parties de silice dans la charge contenant de la silice, d'environ 2 à 15 parties pour cent parties de silice dans la charge contenant de la silice, ou d'environ 5 à 10 parties pour cent parties de silice dans la charge contenant de la silice. En option, l'agent de couplage peut être utilisé en une quantité d'environ 7×10^{-7} mol/m^2 de silice à environ $1,2 \times 10^{-7}$ mol/m^2 de silice, par exemple d'environ 9×10^{-7} mol/m^2 à environ $9,5 \times 10^{-7}$ mol/m^2 de silice, par exemple d'environ $9,3 \times 10^{-7}$ mol/m^2 de silice.

En ce qui concerne l'antioxydant, un ou plusieurs antioxydants peuvent être utilisés dans n'importe lequel des procédés de la présente invention. L'antioxydant (par exemple un inhibiteur de dégradation) peut être un antioxydant de type amine, un antioxydant de type phénol, un antioxydant de type imidazole, un sel métallique de carbamate d'une ou plusieurs para-phénylènediamines et/ou dihydrotriméthylquinolines, un antioxydant de type quinine polymérisée, et/ou une cire et/ou d'autres antioxydants utilisés dans des formulations d'élastomères. Des exemples spécifiques comprennent, mais sans s'y limiter, la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6-PPD, par exemple ANTIGENE 6C, disponible chez Sumitomo Chemical Co., Ltd. et NOCLAC 6C, disponible chez Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de Seiko Chemical Co., Ltd., la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl-quinoline polymérisée (TMQ, par exemple résine Agerite D, disponible chez R. T. Vanderbilt), le butylhydroxytoluène (BHT), et le butylhydroxyanisole (BHA), et analogues. D'autres antioxydants représentatifs peuvent être par exemple la diphényl-p-phénylènediamine et d'autres tels que, par exemple, ceux décrits dans le manuel des caoutchoucs de Vanderbilt (1978), pages 344-346. Un antioxydant et un antiozone sont collectivement des inhibiteurs de dégradation. Ces inhibiteurs de dégradation comprennent, à titre d'illustration, une fonctionnalité chimique, telle qu'une amine, un phénol, un imidazole, une cire, un sel métallique d'un imidazole, et leurs combinaisons. Des inhibiteurs de dégradation spécifiques fonctionnels ici comprennent, à titre d'illustration, la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, la N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, la 6-éthoxy-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline, la N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, la diphénylamine octylée, la 4,4'-bis(a,a'-diméthyl-benzyl)diphénylamine, la 4,4'-dicumyl-diphénylamine, la 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone, le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-

6-méthylcyclohexylphénol), le 4,4'-thio-bis(3-méthyl-6-tert-butylphénol), le 4,4'-butylidène-bis(3-méthyl-6-tert-butylphénol), le phosphite de tris(phényle nonylé), le phosphite de tris-(2,4-di-t-butylphényle), le 2-mercapto-benzimidazole, et le zinc-2-mercaptobenzimidazole. Un exemple comprend au moins une amine et un imidazole. Eventuellement, on peut utiliser une quinoline polymérisée. Les quantités relatives d'antioxydants peuvent comprendre 0,5 à 3 parties d'amine, 0,5 à 2,5 parties d'imidazole, et 0,5 à 1,5 parties de quinoline polymérisée facultative. L'amine inhibant la dégradation peut être la 4,4'-bis(α-diméthylbenzyl)diphénylamine, l'imidazole peut être le zinc-2-mercaptotoluimidazole et la quinoline polymérisée peut être la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoline polymérisée. En général, les inhibiteurs de dégradation (par exemple le ou les antioxydants) sont typiquement présents à raison de 0,1 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de système de polymère ou de caoutchouc (phr). Des quantités typiques d'antioxydants peuvent comprendre, par exemple, d'environ 1 à environ 5 phr.

En général, la présente invention concerne la production d'un composite d'élastomère utilisant un procédé de mélange par voie humide, qui peut également être connu sous le nom de procédé de mélange maître par voie humide. Le procédé de mélange par voie humide ou procédé de mélange maître par voie humide peut produire ce que l'on appelle un grumeau de mélange maître. Comme indiqué plus haut, la présente invention concerne un procédé de mélange par voie humide ou un procédé de mélange maître par voie humide dans lequel au moins un latex d'élastomère est combiné avec un fluide contenant au moins une charge contenant de la silice, et la combinaison de ces deux fluides peut avoir lieu dans une chambre ou zone de mélange de n'importe quelle sorte et, en outre, le procédé met en jeu l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un antioxydant dans le procédé. Le procédé peut comprendre la combinaison d'un premier

fluide contenant au moins un latex d'élastomère avec un deuxième fluide contenant au moins une charge contenant de la silice particulaire et le fait de faire coaguler le latex d'élastomère, en formant ainsi un mélange maître, tel qu'un grumeau de mélange maître. L'au moins un agent de couplage et l'au moins un antioxydant sont incorporés dans le procédé de préparation du mélange maître humide ou du grumeau de mélange maître ou du composite d'élastomère lors d'une ou plusieurs étapes où l'au moins une charge contenant de la silice et l'au moins un antioxydant peuvent être incorporés dans le composite d'élastomère, et où la charge contenant de la silice vient au contact de l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'antioxydant.

En variante (en tant que procédé différent) ou en tant qu'étape additionnelle (au procédé ci-dessus), l'agent de couplage et l'antioxydant peuvent être ajoutés à peu près en même temps.

Dans n'importe quel présent procédé, le latex d'élastomère peut être introduit en étant ajouté en une seule étape ou peut être introduit en deux étapes ou plus, comme dans le cas d'une addition à étapes multiples.

Le grumeau de mélange maître peut être produit par utilisation de n'importe quel procédé de mélange maître par voie humide, y compris ceux discutés ci-dessus et les procédés tels que ceux décrits par exemple dans les brevets US N° 5 763 388 ; 6 048 923 ; 6 841 606 ; 6 646 028 ; 7 101 922 ; 3 335 200 ; et 3 403 121, et d'autres procédés de mélange maître par voie humide connus de l'homme du métier. En général, un fluide de latex d'élastomère et une bouillie particulaire sont combinés, et le latex d'élastomère est forcé de coaguler pour former un grumeau de mélange maître. Le grumeau de mélange maître peut être déshydraté pour former un coagulum déshydraté.

Un exemple particulier d'un procédé de mélange par voie humide ou d'un procédé de mélange maître par voie humide pour produire un composite d'élastomère ou un

grumeau de mélange maître comprend l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide qui contient au moins un latex d'élastomère, par exemple via l'introduction de latex 903 (Figure 1a) dans un réacteur de coagulum (par exemple une zone de mélange d'un réacteur de coagulum, par exemple la zone de mélange 901 du réacteur de coagulum 900 (Figure 1a)). Le procédé comprend en outre l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide contenant au moins une charge contenant de la silice (par exemple une charge particulaire contenant de la silice), qui est généralement introduit sous pression, par exemple, via une ou plusieurs buses de bouillie 902, dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère. La charge particulaire est efficace pour coaguler le latex d'élastomère et l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide dans le réacteur de coagulum est suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum. L'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide dans le réacteur de coagulum est généralement suffisamment énergétique pour coaguler entièrement ou sensiblement le latex d'élastomère avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum. Le procédé comprend en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un antioxydant de façon que la charge contenant de la silice particulaire vienne au contact de l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'antioxydant.

A titre de procédé alternatif ou en plus du procédé ci-dessus, le procédé pour préparer le composite d'élastomère ou le grumeau de mélange maître peut mettre en jeu l'introduction de l'agent de couplage et de l'antioxydant à peu près en même temps, ou en même temps. Le latex d'élastomère, en option, peut être introduit sous la forme d'une addition en une seule étape, d'une addition

en deux étapes, ou d'additions en deux étapes ou plus (par exemple une addition en étapes multiples).

En ce qui concerne l'agent de couplage, l'agent de couplage peut être introduit dans le premier fluide en n'importe quel point avant le réacteur de coagulum ou la zone de mélange. L'agent de couplage peut être introduit dans le deuxième fluide en n'importe quel point avant le réacteur de coagulum ou la zone de mélange. L'agent de couplage peut être introduit dans le deuxième fluide en n'importe quel point avant le réacteur de coagulum ou la zone de mélange et l'antioxydant peut être introduit dans le premier fluide en n'importe quel point avant le réacteur de coagulum ou la zone de mélange. L'agent de couplage peut être introduit dans le réacteur de coagulum ou la zone de mélange dans la mesure où l'agent de couplage vient au contact de la charge contenant de la silice avant que la charge contenant de la silice venant au contact de l'antioxydant et/ou où l'agent de couplage vient au contact de la charge contenant de la silice à peu près en même temps que la charge contenant de la silice vient au contact de l'antioxydant.

L'agent de couplage peut être introduit dans le mélange dans la zone de mélange (par exemple via l'alimentation 904 sur la Figure 1a) ou après sortie de la zone de mélange, par exemple dans la partie de diffuseur 905, ou après évacuation du composite d'élastomère hors du réacteur de coagulum, par exemple le réacteur de coagulum 900.

Comme indiqué, en général, n'importe lequel des procédés de la présente invention peut comprendre l'évacuation d'un courant pratiquement continu d'un composite d'élastomère hors du réacteur de coagulum ou de la zone ou chambre de coagulation ou de la zone de mélange. N'importe lequel des procédés de la présente invention peut en outre comprendre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de post-traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum. L'agent de

couplage peut être introduit dans l'une quelconque ou plusieurs de ces étapes de post-traitement et/ou l'antioxydant peut être introduit dans l'une quelconque ou plusieurs de ces étapes de post-traitement. En option, n'importe quel mélange à sec subséquent du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel ou d'autres ingrédients peut être effectué pour former un mélange composite d'élastomère.

A titre d'exemple, dans un procédé quelconque de production d'un composite d'élastomère utilisant un réacteur de coagulum (ou n'importe quelle zone ou chambre de coagulation), le procédé peut en outre comprendre une ou plusieurs des étapes suivantes :

- après sortie de la zone de coagulation, une ou plusieurs étapes de déshydratation peuvent être utilisées pour déshydrater le mélange pour obtenir un mélange déshydraté ;

- après sortie de la zone de coagulation, le composite d'élastomère, qui peut être coagulé, peut être mélangé ou combiné une ou plusieurs fois pour que soit obtenu un mélange combiné ;

- après sortie de la zone de coagulation, le latex d'élastomère, qui peut être coagulé en ce point, peut être soumis à une ou plusieurs étapes de broyage pour que soit obtenu un mélange broyé ;

- après sortie de la zone de coagulation, le composite d'élastomère, qui peut être coagulé, peut être granulé une ou plusieurs fois et/ou encore mélangé une ou plusieurs fois ;

- après sortie de la zone de coagulation, le composite d'élastomère, qui peut être coagulé, peut être mis en balles pour que soit obtenu un produit ou mélange en balles;

- le mélange ou produit en balles peut être rompu pour former un mélange granulé.

A titre d'autre exemple, dans la présente invention, la séquence suivante d'étapes peut avoir lieu et chaque

étape peut être répétée (avec des réglages identiques ou différents) un nombre de fois quelconque :

- déshydratation du mélange (par exemple le composite d'élastomère sortant de la zone de coagulation) pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;
- mélange ou combinaison du mélange déshydraté pour que soit obtenu un mélange combiné ;
- broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé (par exemple broyage aux cylindres) ;
- granulation ou mélange du mélange broyé ;
- éventuellement mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ;
- éventuellement rupture du mélange en balles et mélange.

Dans n'importe lequel des procédés de la présente invention, l'agent de couplage peut être introduit dans n'importe laquelle de ces étapes (ou dans de multiples étapes ou emplacements) du moment que l'agent de couplage a l'opportunité de devenir dispersé dans le composite d'élastomère et du moment que l'agent de couplage est initialement introduit avant et/ou à peu près en même temps que l'antioxydant. Par exemple, l'agent de couplage peut être introduit juste avant et/ou pendant l'étape de déshydratation. L'agent de couplage peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape de mélange ou de combinaison (par exemple une étape de mélange en continu qui mastique le mélange ou mélange le mélange de façon que de nouvelles surfaces soient générées ou exposées, de façon que davantage d'eau puisse être éliminée du mélange). L'agent de couplage peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape de broyage (par exemple une ou plusieurs étapes de broyage, telles qu'une étape de broyage aux cylindres). L'agent de couplage peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape de granulation ou de mélange. L'antioxydant peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape de mélange ou de combinaison (par exemple une

étape de mélange en continu qui mastique le mélange ou mélange le mélange de façon que de nouvelles surfaces soient générées ou exposées, de façon que davantage d'eau puisse être éliminée du mélange). L'antioxydant peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape de broyage (par exemple une ou plusieurs étapes de broyage, telles qu'une étape de broyage aux cylindres). L'antioxydant peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape de granulation ou de mélange. L'antioxydant peut être introduit juste avant et/ou pendant une étape mise en balles. Dans un procédé où a lieu une rupture du mélange en balles, l'antioxydant peut être introduit juste avant et/ou pendant la rupture du mélange en balles et/ou introduit juste avant et/ou pendant un quelconque mélange subséquent. Dans un procédé où l'antioxydant est ajouté à une phase liquide durant le procédé de mélange par voie humide, l'antioxydant peut être ajouté sous la forme d'une dispersion dans l'eau. Une telle dispersion peut être stabilisée par des tensioactifs connus de l'homme du métier, par exemple des dispersants de type acide gras. Un exemple de dispersion d'antioxydant est Aquanox, une dispersion à 50 % dans l'eau de TMQ (2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline) d'Aquadispersions Ltd. (Halifax, West Yorkshire, Angleterre).

Dans n'importe laquelle des étapes de post-traitement décrites ici, comme indiqué, l'agent de couplage et l'antioxydant peuvent être introduits à peu près en même temps. Pour les propos de la présente invention, "à peu près en même temps" signifie que l'agent de couplage et l'antioxydant sont introduits dans la même zone ou dans le même (ou à peu près le même) emplacement physique du procédé. Toutefois, l'introduction de l'agent de couplage et de l'antioxydant n'a pas besoin d'être effectuée au même point d'injection. L'introduction de l'agent de couplage et de l'antioxydant peut avoir lieu par le même point d'injection ou par des points d'injection différents. L'introduction de l'agent de couplage et de l'antioxydant

peut avoir lieu sous la forme d'une seule formulation (ou liquide) combinée ou sous la forme de formulations (ou liquides) séparées. Un exemple plus spécifique du procédé où l'agent de couplage et l'antioxydant sont introduits à peu près en même temps est le cas où l'agent de couplage est introduit dans le réacteur de coagulum et l'antioxydant est aussi introduit dans le même réacteur de coagulum, par exemple avec un intervalle d'une seconde ou moins entre les deux. Dans un autre exemple, l'agent de couplage et l'antioxydant sont introduits dans une ou plusieurs des étapes de post-traitement, telles que la déshydratation ou le broyage aux cylindres, avec un intervalle de 1 minute ou moins entre les deux, tel qu'un intervalle de 30 secondes ou moins entre les deux, tel qu'un intervalle de 10 secondes ou moins entre les deux, ou tel qu'un intervalle de 1 seconde ou moins entre les deux. Ces temps devraient s'appliquer à n'importe quel point d'insertion dans n'importe quels procédés au vu de l'obtention de l'introduction de l'agent de couplage et de l'antioxydant "à peu près en même temps".

On comprend en outre que l'expression "introduit juste avant" signifie que l'agent de couplage et/ou l'antioxydant est introduit en un point ou en un point d'injection immédiatement avant une étape de traitement. Par exemple, si l'agent de couplage est introduit "juste avant" une étape de mélange ou de combinaison, ceci signifie qu'il ne se produit aucune autre étape de traitement entre l'introduction de l'agent de couplage et l'étape de mélange ou de combinaison.

Dans n'importe quel procédé de la présente invention, on doit comprendre que l'agent de couplage peut être introduit en une ou plusieurs étapes et/ou l'antioxydant peut être introduit en une ou plusieurs étapes. L'introduction de l'agent de couplage et/ou de l'antioxydant peut être effectuée sur une base continue, une base semi-continue, ou une base discontinue. On doit en outre comprendre que, bien que les procédés de la présente

invention concernent l'introduction d'au moins un agent de couplage avant et/ou à peu près en même temps que l'antioxydant en regard de la charge contenant de la silice, une fois que cette "règle" est satisfaite, ou en option, n'importe quelle introduction subséquente facultative de n'importe quel autre agent de couplage et/ou autre antioxydant peut être effectuée, dans un ordre d'addition quelconque, même si l'antioxydant est ajouté avant n'importe quelle autre introduction d'agent de couplage. En outre, on doit comprendre que l'introduction d'agent de couplage peut être effectuée en un seul point d'injection ou en des points d'injection multiples, et/ou que l'introduction d'antioxydant peut être effectuée en un ou plusieurs points d'injection. N'importe quelle combinaison est possible. Par exemple, l'agent de couplage peut être ajouté avant et/ou à peu près en même temps que l'antioxydant en regard de la mise en contact avec la charge contenant de la silice, mais le procédé peut en outre comprendre l'introduction additionnelle d'antioxydant à n'importe quelle étape du procédé se produisant après l'introduction initiale de l'agent de couplage et de l'antioxydant.

La Figure 1 présente un exemple en utilisant un organigramme de diverses étapes qui peuvent avoir lieu dans la formation du composite d'élastomère de la présente invention. Comme le montre la Figure 1, la bouillie de charge contenant de la silice (deuxième fluide) 800 est introduite dans le diffuseur ou le réacteur de coagulum 805 et le fluide contenant le latex (premier fluide) 802 est introduit également dans le diffuseur ou le réacteur de coagulum 805. En option, le composite d'élastomère (par exemple le grumeau d'élastomère) sort du diffuseur ou du réacteur de coagulum 805 et peut entrer dans une zone de déshydratation 810 ; peut éventuellement entrer dans un mélangeur/combineur en continu 815 ; peut éventuellement entrer dans un broyeur (par exemple un broyeur ouvert, également appelé broyeur à cylindres) 820 ; peut être

soumis à un broyage supplémentaire 825 (conditions identiques ou différentes à celles du broyeur 820) (telles qu'un apport d'énergie identique ou plus élevé) ; peut être soumis à un mélange facultatif par un mélangeur 830, et/ou peut être granulé au moyen d'un granulateur 835, et ensuite peut éventuellement être mis en balles, au moyen d'une presse à balles 840, et peut éventuellement être rompu par l'utilisation d'un mélangeur additionnel 850. Comme le montre la Figure 1, le point d'injection (ou d'addition) A et le point d'injection (ou d'addition) B sont indiqués pour tout le procédé. On doit comprendre que chacun de ces points d'injection (d'addition), où A concerne l'injection ou l'addition d'un agent de couplage et B concerne l'injection ou l'addition d'un autre additif, tel qu'un antioxydant, sont des exemples de points d'injection (d'addition), et un ou plusieurs de ces points peuvent être utilisés pour A et/ou B. On peut utiliser n'importe quelle combinaison de points d'injection (d'addition) et n'importe quel nombre de points d'injection (ou d'addition) du moment que l'agent de couplage vient en premier au contact de la charge contenant de la silice avant et/ou à peu près en même temps que l'additif supplémentaire, tel qu'un antioxydant, vient au contact de la charge contenant de la silice.

D'autres détails du procédé utilisant un réacteur de coagulum et d'autres étapes de post-traitement sont présentés ci-dessous et peuvent être utilisés dans n'importe lequel des procédés de la présente invention.

Le grumeau de mélange maître peut être produit dans un procédé à courant continu mettant en jeu un mélange de fluides de latex d'élastomère et de charge particulaire contenant de la silice à des niveaux de turbulence et dans des conditions de régulation d'écoulement suffisants pour réaliser une coagulation même sans utilisation d'agents de coagulation traditionnels. De tels procédés sont décrits par exemple dans le brevet US N° 6 048 923. En bref, un exemple de procédé pour préparer un grumeau de mélange

maître met en jeu l'introduction simultanée d'une bouillie de charge et d'un fluide de latex de caoutchouc ou d'un autre fluide d'élastomère convenable dans une zone de mélange d'un réacteur de coagulum. La zone de coagulum s'étend à partir de la zone de mélange, de préférence avec une surface en coupe transversale qui augmente progressivement dans la direction aval de l'extrémité d'entrée à l'extrémité d'évacuation. La bouillie est introduite dans la zone de mélange de préférence sous la forme d'un jet de fluide injecté continu à grande vitesse, par exemple 60 à 100 m/s, tandis que le fluide de latex de caoutchouc naturel (et/ou d'un autre latex) est introduit à une vitesse relativement faible. Le débit rapide et la concentration de particules, par exemple de 10 à 17 % en poids, de la bouillie de charge sont suffisants pour provoquer un mélange et un fort cisaillement du fluide de latex, une turbulence d'écoulement du mélange à l'intérieur d'au moins une partie amont de la zone de coagulum, et une coagulation presque complète du latex d'élastomère avant l'extrémité de décharge. On peut ainsi obtenir une coagulation presque complète sans nécessiter d'agent de coagulation de type acide ou sel, mais un tel agent peut éventuellement être utilisé en ce point.

Après la coagulation presque complète du latex d'élastomère et du fluide particulaire, il se forme un grumeau de mélange maître sous la forme de "vers" ou globules, qui est évacué par l'extrémité d'évacuation du réacteur de coagulum sous la forme d'un écoulement pratiquement constant, simultanément à l'introduction continue des courants de latex et de bouillie de charge dans la zone de mélange du réacteur de coagulum. De façon notable, un écoulement du type à bouchons et des conditions de pression atmosphérique ou presque atmosphérique à l'extrémité d'évacuation du réacteur de coagulum sont très avantageux pour faciliter le contrôle et la collecte du produit composite d'élastomère, par exemple pour les étapes de traitement ultérieures immédiates ou suivantes. Le

grumeau de mélange maître est créé et ensuite mis sous la forme d'un extrudat convenable, ayant par exemple une teneur en eau d'environ 70 à 85 %. Après formulation, le grumeau de mélange maître peut passer dans un dispositif convenable de séchage et de combinaison.

Juste à titre d'exemple, sur les Figures 2 et 3, le grumeau de mélange maître passe depuis le réacteur de coagulum 14, via des moyens de convoyage 101, qui peuvent être un dispositif simple de chute par gravité ou un autre dispositif convenable, dans une extrudeuse déshydratante 40. Des extrudeuses déshydratantes convenables sont bien connues et disponibles par exemple chez French Oil Mill Macherinery Co. (Piqua, Ohio, USA). L'eau est évacuée de l'extrudeuse déshydratante 40 via le courant d'effluent 43.

L'extrudeuse déshydratante peut amener le grumeau de mélange maître de caoutchouc par exemple d'une teneur en eau d'environ 70 à 85 % à une teneur en eau d'environ 1 % à 20 %, par exemple une teneur en eau d'environ 1 % à environ 3 %, une teneur en eau d'environ 3 % à environ 5 %, une teneur en eau d'environ 4 % à environ 6 %, une teneur en eau d'environ 5 % à environ 10 %, une teneur en eau d'environ 10 % à environ 15 %, une teneur en eau d'environ 13 % à environ 17 %, ou une teneur en eau d'environ 15 % à environ 20 %. L'extrudeuse déshydratante peut être utilisée et peut réduire la teneur en eau d'un extrudat de caoutchouc à environ 15 % ou à d'autres quantités. La teneur en eau optimale peut varier avec l'élastomère employé, le type de charge, et les dispositifs employés pour la mastication du coagulum déshydraté. Quel que soit le procédé de mélange maître par voie humide employé, un grumeau de mélange maître peut être déshydraté jusqu'à une teneur en eau souhaitée, après quoi le coagulum déshydraté résultant est encore mastiqué tout en étant séché jusqu'à un taux d'humidité souhaité (par exemple d'environ 0,5 % à environ 3 %, par exemple d'environ 0,5 % à environ 1 %, d'environ 1 % à environ 3 %, d'environ 2 % à environ 3 %, ou d'environ 1 % à environ 2 %, tous les pourcentages en

poids étant basés sur le poids total de coagulum). L'énergie mécanique imposée au matériau peut apporter des améliorations des propriétés du caoutchouc. Par exemple, le coagulum déshydraté peut être mécaniquement usiné avec un ou plusieurs parmi un mélange en continu, un mélange interne, une extrudeuse double vis, une extrudeuse monovis, ou un broyeur à cylindres. Cette étape de mélange facultative après l'étape de coagulation (par exemple en aval du réacteur de coagulum) peut avoir la capacité de mastiquer le mélange et/ou de générer une surface ou d'exposer une surface pouvant permettre l'élimination de l'eau (au moins une partie de celle-ci) qui peut être présente dans le mélange. Des dispositifs de mastication convenables sont bien connus et disponibles dans le commerce, et comprennent par exemple un mélangeur en continu Unimix et une machine MVX (Mixing, Venting, eXtruding [mélange, aération et extrusion]) de Farrel Corporation, Ansonia, Conn., un mélangeur en continu long de Pomini, Inc., un mélangeur en continu Pomini, des extrudeuses engrenantes à rotors jumelés en co-rotation, des extrudeuses non engrenantes à rotors jumelés en contra-rotation, des mélangeurs Banbury, des mélangeurs Brabender, des mélangeurs internes du type à engrènement, des mélangeurs internes du type à malaxage, des mélangeuses boudineuses en continu, l'extrudeuse broyeuse biaxiale produite par Kobe Steel, Ltd., et un mélangeur en continu Kobe. D'autres dispositifs de mastication utilisables avec la présente invention seront familiers de l'homme du métier.

Un coagulum déshydraté est traité dans un dispositif souhaité, le dispositif apportant de l'énergie au matériau. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie particulière, on pense que le frottement généré durant la mastication mécanique chauffe le coagulum déshydraté. Une partie de cette chaleur est dissipée par chauffage et évaporation de l'humidité dans le coagulum déshydraté. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie particulière,

on pense que pratiquement toute l'eau éliminée du coagulum déshydraté via mastication est éliminée par chauffage de l'eau et évaporation de celle-ci, et pas en étant exprimée hors du coagulum. Ainsi, en fonction de la façon dont a lieu la mastication dans le dispositif particulier, la teneur en humidité optimale pour le coagulum déshydraté va varier. La température du coagulum déshydraté à l'intérieur d'un dispositif peut monter jusqu'à une certaine valeur, être maintenue à une valeur particulière, ou les deux. La température devrait être suffisamment élevée pour évaporer rapidement l'eau qui devient exposée à l'atmosphère à l'intérieur du dispositif, mais pas trop élevée pour griller le caoutchouc. Le coagulum déshydraté peut atteindre une température d'environ 130°C à environ 180°C, telle que d'environ 140°C à environ 160°C, en particulier quand l'agent de couplage est ajouté avant ou pendant la mastication. L'agent de couplage peut contenir une petite quantité de soufre, et la température devrait être maintenue à une valeur suffisamment faible pour empêcher le caoutchouc de réticuler durant la mastication.

En option, au moins environ 0,9 MJ/kg, par exemple au moins environ 1,3 MJ/kg, au moins environ 1,7 MJ/kg, au moins environ 2 MJ/kg, au moins environ 2,3 MJ/kg, ou au moins environ 2,6 MJ/kg d'énergie peuvent être imposés au matériau. D'environ 3 MJ/kg à environ 4 MJ/kg d'énergie peuvent être imposés au matériau. La quantité optimale d'énergie va dépendre du dispositif utilisé, de la température du coagulum déshydraté durant le traitement, de la structure et de la quantité de la charge, et de la teneur en eau du coagulum déshydraté.

En option, des additifs peuvent être combinés avec le coagulum déshydraté dans le mélangeur mécanique. De façon spécifique, des additifs tels qu'une charge (qui peut être identique à ou différente de la charge utilisée dans le réacteur de coagulum ; des exemples de charges comprennent la silice et l'oxyde de zinc, lequel oxyde de zinc sert aussi d'agent durcisseur), d'autres élastomères, un autre

mélange maître ou davantage de mélange maître, des antiozones, des plastifiants, des auxiliaires de mise en œuvre (par exemple l'acide stéarique, qui peut aussi servir d'agent durcisseur, des polymères liquides, des huiles, des cires, et analogues), des résines, des retardateurs d'inflammation, des huiles de dilution, des lubrifiants, et un mélange de n'importe lesquels des précédents, peuvent être ajoutés dans le mélangeur mécanique. Des élastomères additionnels peuvent être combinés avec le coagulum déshydraté pour produire des mélanges d'élastomères. Des exemples d'élastomères comprennent, mais sans s'y limiter, les caoutchoucs, les polymères (par exemple homopolymères, copolymères et/ou terpolymères) de 1,3-butadiène, de styrène, d'isoprène, d'isobutylène, de 2,3-dialkyl-1,3-butadiène où l'alkyle peut être méthyle, éthyle, propyle, etc., d'acrylonitrile, d'éthylène, de propylène et analogues. Des procédés pour produire des mélanges de mélanges maîtres sont décrits dans nos brevets US attribués en commun N° 7 105 595, 6 365 663 et 6 075 084.

La Figure 3 illustre schématiquement un sous-système 58 pour introduire des additifs secs via la conduite 171 et l'orifice d'alimentation 102 dans un mélangeur continu 100. La Figure 3 illustre aussi schématiquement un sous-système 59 pour introduire des additifs liquides via la conduite 172 et l'orifice d'introduction 109 dans le mélangeur continu 100. Les conduites 171 et 172 peuvent être par exemple des tuyaux, des courroies convoyeuses, ou d'autres moyens convenables pour transporter un matériau depuis le sous-système respectif dans le mélangeur continu 100. On appréciera le fait que n'importe quelle combinaison d'élastomères, d'additifs et de mélange maître additionnel peut être ajoutée au coagulum déshydraté dans le mélangeur continu 100.

Sur les Figures 2 et 3, le coagulum déshydraté peut être introduit depuis l'extrudeuse déshydratante 40 via un convoyeur ou par simple chute par gravité ou d'autres moyens convenables 41, dans l'orifice d'alimentation 102

formé dans une chambre de traitement allongée 104 du mélangeur continu 100. L'orifice d'alimentation 102 peut être une trémie d'alimentation qui facilite la chute par gravité du coagulum déshydraté depuis l'extrudeuse déshydratante 40. L'orifice d'alimentation 102 peut aussi être alimenté via un système de convoyage tel qu'une courroie convoyeuse, une conduite, un tuyau, ou n'importe quel dispositif convenable pour le transport de mélange maître d'élastomère. La chambre de traitement 104 peut être contenue à l'intérieur d'un boîtier 105 du mélangeur continu 100. On voit que des rotors allongés 106 sont mutuellement parallèles et orientés axialement dans la chambre de traitement 104. Les rotors 106 sont entraînés par un moteur 108 via un réducteur à engrenage 110 et des paliers 112. Les rotors 106 sont adaptés en fonction de conceptions connues pour le traitement de matériau axialement à travers la chambre de traitement allongée 104. Comme on le voit sur la Figure 3, de multiples rotors 106 sont orientés axialement dans la chambre de traitement 104. Les rotors 106 sont de préférence segmentés, des segments différents ayant éventuellement des configurations différentes de filetage ou de vis. La chambre de traitement 104 peut loger deux rotors 106 ayant des profils différents. Des rotors 106 convenables ayant des profils différents comprennent, par exemple, les modèles de rotor N° 7 et 15 de Farrel Corporation, Ansonia, Conn. L'homme du métier reconnaîtra que d'autres combinaisons de rotors peuvent convenir pour des compositions particulières de mélange maître d'élastomère, en fonction de la composition de l'élastomère, de la composition de la charge, de la morphologie de la charge, de la quantité, et d'autres caractéristiques du mélange maître. Les rotors 106 peuvent contenir un mécanisme à fluide ou un autre dispositif pouvant être thermostaté pour effectuer le chauffage et/ou le refroidissement du coagulum déshydraté lorsqu'il passe dans le mélangeur 100.

Comme le montre la Figure 3, chaque rotor 106 a un

premier segment 116 et un deuxième segment 118. Les parties de la chambre de traitement qui contiennent les premier et deuxième segments, par exemple la trémie 104a et la chambre de mélange 104b, peuvent être chauffées ou refroidies indépendamment. Le premier segment 116 de chaque rotor peut être une vis d'alimentation et le deuxième segment 118 a un profil sélectionné pour effectuer une mastication du coagulum déshydraté. Lorsque le coagulum déshydraté traverse la chambre de traitement 104, les rotors mastiquent le matériau, en mélangeant et séchant ainsi le coagulum déshydraté. Un orifice 109 est disposé dans la chambre de traitement 104 pour l'addition d'additifs liquides. Des matériaux secs peuvent être ajoutés au coagulum déshydraté via l'orifice d'alimentation 102. Une aération 111 est disposée dans la chambre de traitement 104 pour permettre l'aération de l'humidité lorsque le coagulum déshydraté sèche. Le coagulum déshydraté sort de la chambre de traitement 104 via l'orifice d'évacuation 114. La température du coagulum déshydraté peut être régulée par l'apport d'eau de refroidissement ou de chauffage, à une température appropriée, à la chambre de traitement 104 ou aux rotors.

En fonction de la composition du mélange maître d'élastomère, les températures optimales de la trémie 104a, de la chambre de mélange 104b et des rotors 106 peuvent être différentes durant le démarrage et une fois que le procédé est complètement en cours. Un contrôle des paramètres opérationnels du mélangeur continu 100 permet le contrôle de la quantité d'énergie mécanique délivrée au coagulum déshydraté et de la vitesse d'élimination de l'eau. Ces paramètres opérationnels comprennent le débit de sortie du mélangeur continu, la vitesse et la température des rotors, la taille et la température de l'orifice d'évacuation, la puissance tirée, et la température de la chambre de traitement. Des paramètres similaires peuvent varier pour d'autres dispositifs qui peuvent être utilisés pour mastiquer le coagulum déshydraté.

En option, le coagulum déshydraté est mastiqué au moyen d'un mélangeur interne tel qu'un mélangeur Banbury. Le grumeau de mélange maître peut d'abord être porté à une teneur en humidité d'environ 3 % en poids à environ 7 % en poids, par exemple d'environ 5 % en poids à environ 6 % en poids, ou d'environ 3 % en poids à environ 5 % en poids. La teneur en humidité peut être atteinte par déshydratation jusqu'à la valeur souhaitée, ou par déshydratation du grumeau de mélange maître à une teneur en humidité plus élevée, et ensuite encore réduction de la teneur en humidité par chauffage du coagulum déshydraté résultant, en laissant l'eau s'évaporer du coagulum déshydraté à température ambiante, ou par d'autres procédés familiers de l'homme du métier. Le coagulum déshydraté peut ensuite être mastiqué dans un mélangeur interne jusqu'à ce qu'un taux d'humidité souhaité ou une entrée d'énergie mécanique souhaitée soit atteint. Le coagulum déshydraté peut être mastiqué jusqu'à ce qu'il atteigne une température prédéterminée, laissé à refroidir, et ensuite remis dans le mélangeur interne une ou plusieurs fois pour que de l'énergie additionnelle soit imposée au matériau. Des exemples de températures comprennent de 140°C à environ 165°C, par exemple d'environ 145°C à environ 160°C, ou de 150°C à environ 155°C. Le coagulum déshydraté peut être mis en feuilles dans un broyeur à cylindres après chaque mastication dans le mélangeur interne. En variante ou en plus, le coagulum déshydraté qui a été mastiqué dans un mélangeur Banbury peut être encore mastiqué dans un broyeur ouvert.

En option, l'extrudeuse déshydratante à la fois élimine l'humidité du grumeau de mélange maître et mastique le matériau. Comme l'extrudeuse déshydratante est utilisée pour éliminer une plus grande fraction de l'humidité du grumeau de mélange maître, elle mastique le matériau. Par exemple, l'extrudeuse déshydratante peut être utilisée pour mastiquer le matériau tout en portant la teneur en humidité à une valeur d'environ 1 % en poids à environ 3 % en poids.

Ce matériau peut ensuite être encore mastiqué sur un broyeur ouvert ou un autre dispositif pour que sa teneur en humidité soit encore davantage réduite. Par exemple, le composite d'élastomère séché peut avoir une teneur en humidité de 0,5 % en poids ou moins.

En option, le coagulum mastiqué est introduit dans un broyeur ouvert. Sur les Figures 2 et 3, le coagulum mastiqué peut être évacué du mélangeur continu sous la forme d'une longueur d'extrudat et peut être coupé à des longueurs plus petites avant d'entrer dans le broyeur ouvert 120. Le coagulum mastiqué peut éventuellement être introduit dans le broyeur ouvert 120 via le convoyeur 119. Le convoyeur 119 peut être une courroie convoyeuse, une conduite, un tuyau, ou d'autres moyens convenables pour transporter le coagulum mastiqué du mélangeur continu 100 au broyeur ouvert 120. Le broyeur ouvert 120 comprend une paire de cylindres 122 qui peuvent éventuellement être chauffés ou refroidis pour permettre un meilleur fonctionnement du broyeur ouvert 120. D'autres paramètres opérationnels du broyeur ouvert 120 comprennent la taille de l'intervalle entre les cylindres, la hauteur de banc, c'est-à-dire le réservoir de matériau dans l'espace entre les cylindres et au-dessus des cylindres, et la vitesse de chaque cylindre. La vitesse de chaque cylindre et la température du fluide utilisé pour refroidir chaque cylindre peuvent être commandées indépendamment pour chaque cylindre. La taille d'intervalle peut être d'environ 5 mm à environ 10 mm ou d'environ 6 mm à environ 8 mm. La vitesse des cylindres peut être d'environ 15 à 19 t/min, et les cylindres peuvent tourner l'un vers l'autre par rapport au côté d'entrée du broyeur. Le rapport de frottement, le rapport de la vitesse du cylindre de collecte, par exemple le cylindre sur lequel est collecté le coagulum mastiqué, à celle du contre-cylindre, peut être d'environ 0,9 à environ 1,1. Le fluide employé pour refroidir les cylindres peut être 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 de contrôler le fonctionnement du broyeur ouvert pour obtenir un taux souhaité de mastication et de dessiccation du coagulum mastiqué, il est aussi souhaitable que la sortie du broyeur ouvert 120 effectue la collecte sur le cylindre de collecte sous la forme d'une feuille régulière. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie particulière, on pense que des températures de cylindres plus fraîches facilitent ce but. Le broyeur ouvert 120 peut réduire la température du coagulum mastiqué à environ 110-140°C. Le temps de séjour du coagulum mastiqué dans le broyeur est déterminé en partie par la vitesse des cylindres, la taille de l'intervalle et la quantité souhaitée de mastication et de séchage, et peut être d'environ 10 à 20 minutes pour un matériau qui a été mastiqué dans un FCM.

L'homme du métier reconnaîtra que l'on peut employer différentes combinaisons de dispositifs pour réaliser une mastication et une dessiccation de matériaux de mélanges maîtres humides. Selon les dispositifs utilisés, il peut être souhaitable de les faire fonctionner dans des conditions différentes de celles décrites ci-dessus pour conférer diverses quantités de travail et de dessiccation au mélange maître. De plus, il peut être souhaitable d'employer plusieurs types particuliers de dispositifs, par exemple un broyeur ouvert ou un mélangeur interne, en série, ou de faire passer le coagulum mastiqué dans un dispositif donné plusieurs fois. Par exemple, le coagulum mastiqué peut passer dans un broyeur ouvert deux ou trois fois ou plus ou passer dans deux ou trois ou plus de trois broyeurs ouverts en série. Dans ce dernier cas, il peut être souhaitable que chaque broyeur ouvert fonctionne dans des conditions opérationnelles différentes, par exemple la vitesse, la température, un apport énergétique différent (par exemple plus élevé), etc. Le coagulum mastiqué peut passer dans un, deux ou trois broyeurs ouverts après avoir été mastiqué dans un mélangeur interne.

En option, le composite d'élastomère peut être utilisé

dans ou produit pour être utilisé dans diverses parties d'un pneu, par exemple les pneus, les bandes de roulement, les flancs, les armatures métalliques pour pneus, et la gomme de liaison pour pneus rechapés. En variante ou en plus, on peut utiliser un composite d'élastomère pour chenilles et supports de chenilles pour équipements à chenilles tels que les bulldozers, etc., les équipements d'exploitation minière tels que les tamis, les revêtements pour équipements d'exploitation minière, les courroies convoyeuses, les revêtements de cheminée, les revêtements de pompes à schlamms, les composants de pompes à boue tels que les turbines, les sièges de valve, les corps de valve, les moyeux de piston, les tiges de piston, et les plongeurs, les turbines pour diverses applications telles que le mélange de bouillies et les turbines de pompe à bouillie, les revêtements de broyeurs, les cyclones et hydrocyclones, et les joints de dilatation, les équipements marins tels que les revêtements de pompes (par exemple pompes de drague et les pompes de moteurs hors bord), les tuyaux (par exemple tuyaux de drague et tuyaux de moteurs hors bord) et d'autres équipements marins, les garnitures d'étanchéité pour applications marines, pétrolières, aérospatiales, et autres, les arbres d'hélice, les revêtements pour tuyaux servant à convoyer par exemple du sable pétrolifère et/ou du sable asphaltique, et d'autres applications où l'on souhaite une résistance à l'abrasion. Le composite vulcanisé peut être utilisé dans des galets, des cames, des arbres, des tuyaux, des coussinets de chape pour véhicules, ou d'autres applications où l'on souhaite une résistance à l'abrasion.

On peut utiliser des techniques de mélange traditionnelles pour combiner des agents de vulcanisation et d'autres additifs connus dans la technique, y compris les additifs discutés ci-dessus, avec le composite d'élastomère, en fonction de l'utilisation souhaitée.

La présente invention concerne en outre un composite d'élastomère formé par l'un quelconque ou plusieurs des

procédés décrits ici de la présente invention.

La présente invention concerne en outre un composite d'élastomère contenant au moins un élastomère, au moins un noir de carbone traité au silicium, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, tel qu'au moins un antioxydant. L'élastomère peut être constitué d'un ou plusieurs caoutchoucs naturels ou d'un ou plusieurs caoutchoucs synthétiques ou d'une quelconque de leurs combinaisons. La charge contenant de la silice peut être présente en une quantité de 40 à 60 phr (ou d'autres quantités). Lorsqu'il est durci par chauffage dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation), le composite d'élastomère peut avoir une tan delta, mesurée à 60°C, inférieure à 0,130, telle que d'environ 0,050 à 0,120, de 0,60 à 0,110, ou de 0,055 à 0,100. En variante ou en plus, le composite d'élastomère peut avoir un rapport T300/T100:tan delta (tan delta mesurée à 60°C) de 47 à 70, par exemple de 50 à 65, de 55 à 60, de 60 à 70.

Dans la présente invention, on peut produire un composite d'élastomère ayant une tan delta très faible, ce qui est une caractéristique importante utilisée pour déterminer la performance d'un composite d'élastomère, en particulier quand il est mis sous la forme de pneus ou de parties de pneu. La contrainte en traction d'échantillons vulcanisés (T300 et T100) est mesurée conformément à la norme ASTM D-412. Tan delta à 60°C est déterminée au moyen d'un balayage de déformation dynamique entre 0,01 % et 60 % à 10 Hz et à 60°C. Tan δ_{max} représente la valeur maximale de tan δ dans cette plage de déformations. Le rebond est mesuré conformément à la norme ASTM D7121. La présente invention concerne en outre un composite d'élastomère ayant au moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, tel qu'au moins un antioxydant. L'élastomère

peut être constitué d'un ou plusieurs caoutchoucs naturels ou d'un ou plusieurs caoutchoucs synthétiques ou d'une quelconque de leurs combinaisons. La charge contenant de la silice peut être présente en une quantité de 40 à 90 phr (ou d'autres quantités). Le composite d'élastomère peut avoir un rapport T300/T100:tan delta (tan delta mesurée à 60°C) de 47 à 70, par exemple de 50 à 65, de 55 à 60, ou de 60 à 70. Le composite d'élastomère peut présenter un rapport T300/T100 significativement supérieur, par exemple supérieur d'au moins 4 % ou de 4 % à 15 %, par exemple supérieur de 4 % à 7 %, supérieur de 7 % à 10 %, supérieur de 10 % à 15 %, ou même plus, à celui d'un composite d'élastomère similaire préparé avec l'autre additif, par exemple un antioxydant, ajouté avant l'agent de couplage ("composite d'élastomère comparatif") et/ou une tan δ_{max} inférieure d'au moins 2,5 %, par exemple inférieure de 2,5 % à 30 %, par exemple inférieure de 2,5 % à 5 %, inférieure de 5 % à 10 %, inférieure de 10 % à 15 %, inférieure de 15 % à 20 %, inférieure de 20 % à 25 %, inférieure de 25 % à 30 %, ou même moins, à celle du composite d'élastomère comparatif, et un rapport T300/T100:tan δ_{max} qui est significativement supérieur, par exemple supérieur d'au moins 4 %, par exemple supérieur de 4 % à 45 %, par exemple supérieur de 4 % à 10 %, supérieur de 10 % à 20 %, supérieur de 20 % à 30 %, supérieur de 30 % à 40 %, supérieur de 40 % à 45 %, ou même plus, à celui du composite d'élastomère comparatif. A titre d'exemple, la charge contenant de la silice (par exemple du noir de carbone traité au silicium) peut avoir 50 % en poids ou moins de silice en tant que partie de la charge contenant de la silice.

Au lieu d'une ou plusieurs des propriétés de performance que l'on vient de décrire, ou en plus de cette ou de ces propriétés, les composites d'élastomère de la présente invention peuvent avoir un taux d'antioxydant libre d'au moins 70 % en masse de l'antioxydant présent dans le composite, par exemple de 75 % à 90 %, de 80 % à

95 %, ou de 85 % à 99 %, ces déterminations étant faites pour le composite d'élastomère tel que produit. Le taux d'antioxydant libre est mesuré dans les 24 heures suivant l'addition de l'antioxydant au composite ou aux matériaux utilisés pour produire le composite et, mieux encore, dans les 12 heures suivant l'addition ou dans les 6 heures suivant l'addition.

La présente invention comprend les aspects/modes de réalisation/caractéristiques suivants, dans un ordre quelconque et/ou en une combinaison quelconque :

1. La présente invention concerne un procédé pour produire un composite d'élastomère, comprenant :

l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ;

l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum étant suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère lorsque le latex d'élastomère est mélangé avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum ;

et comprenant en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, de façon que la charge contenant de la silice particulaire vienne au contact de l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'autre additif.

2. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le deuxième fluide en un point quelconque avant l'introduction du deuxième fluide dans le réacteur de coagulum.

3. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le deuxième fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum et l'autre additif est introduit dans le premier fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum.

4. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le mélange dans le réacteur de coagulum.

5. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le mélange après que le mélange est sorti du réacteur de coagulum.

6. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum.

7. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel les étapes de traitement comprennent au moins l'un parmi :

a) une déshydratation du mélange pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;

b) un mélange ou une combinaison du mélange déshydraté pour que soit obtenu un mélange combiné ;

c) un broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé ;

d) une granulation ou un mélange du mélange broyé ;

e) une mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ; et/ou

f) éventuellement une rupture du mélange en balles et un mélange.

8. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit juste avant et/ou pendant une ou plusieurs des étapes a) à f).

9. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel la charge contenant de la silice est du noir de carbone traité à la silice, du noir de carbone revêtu de silice, de la silice précipitée, de la silice fumée, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

10. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel le latex d'élastomère est un latex de caoutchouc naturel, un latex de caoutchouc synthétique, ou leurs combinaisons.

11. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif comprend un antioxydant.

12. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre l'évacuation d'un courant pratiquement continu du composite d'élastomère depuis le réacteur de coagulum.

13. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif est un antioxydant.

14. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif est introduit dans la ou les étapes de post-traitement.

15. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre le mélange à sec du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel pour former un mélange de composite d'élastomère.

16. Un procédé pour produire un composite d'élastomère, comprenant :

l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ;

l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum étant suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère lorsque le latex d'élastomère est mélangé avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum ;

et comprenant en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif dans le procédé, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition en une seule étape.

17. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le deuxième fluide en un point quelconque avant l'introduction du deuxième fluide dans le réacteur de coagulum.

18. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le premier fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum.

19. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange dans le réacteur de coagulum.

20. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange après que le mélange est sorti du réacteur de coagulum.

21. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum.

22. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel les étapes de traitement comprennent au moins l'un parmi :

a) une déshydratation du mélange pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;

b) un mélange ou une combinaison du mélange déshydraté pour que soit obtenu un mélange combiné ;

c) un broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé ;

d) une granulation ou un mélange du mélange broyé ;

e) une mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ; et

f) éventuellement une rupture du mélange en balles et un mélange.

23. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit juste avant et/ou pendant une ou plusieurs des étapes a) à f).

24. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel la charge contenant de la silice est du noir de carbone traité à la silice, du noir de carbone revêtu de silice, de la silice précipitée, de la silice fumée, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

25. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel le latex d'élastomère est un latex de caoutchouc naturel, un latex de caoutchouc synthétique, ou leurs combinaisons.

26. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif comprend un antioxydant.

27. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre l'évacuation d'un courant pratiquement continu du composite d'élastomère depuis le réacteur de coagulum.

28. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif est un antioxydant.

29. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif est introduit dans la ou les étapes de post-traitement.

30. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre le mélange à sec du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel pour former un mélange de composite d'élastomère.

31. Un procédé pour produire un composite d'élastomère, comprenant :

l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ;

l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur de la zone de mélange étant suffisamment

énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère lorsque le latex d'élastomère est mélangé avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum ;

et comprenant en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif dans le procédé, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition à étapes multiples.

32. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le deuxième fluide en un point quelconque avant l'introduction du deuxième fluide dans le réacteur de coagulum.

33. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le premier fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum.

34. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange dans le réacteur de coagulum.

35. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange après que le mélange est sorti du réacteur de coagulum.

36. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum.

37. Le procédé selon l'un quelconque des modes de

réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel les étapes de traitement comprennent au moins l'un parmi :

a) une déshydratation du mélange pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;

b) un mélange ou une combinaison du mélange déshydraté pour que soit obtenu un mélange combiné ;

c) un broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé ;

d) une granulation ou un mélange du mélange broyé ;

e) une mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ; et

f) éventuellement une rupture du mélange en balles et un mélange.

38. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'agent de couplage est introduit juste avant et/ou pendant une ou plusieurs des étapes a) à f).

39. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel la charge contenant de la silice est du noir de carbone traité à la silice, du noir de carbone revêtu de silice, de la silice précipitée, de la silice fumée, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

40. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel le latex d'élastomère est un latex de caoutchouc naturel, un latex de caoutchouc synthétique, ou leurs combinaisons.

41. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif comprend un antioxydant.

42. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou

suivants, comprenant en outre l'évacuation d'un courant pratiquement continu du composite d'élastomère depuis le réacteur de coagulum.

43. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif est un antioxydant.

44. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'autre additif est introduit dans la ou les étapes de post-traitement.

45. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, comprenant en outre le mélange à sec du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel pour former un mélange de composite d'élastomère.

46. Le composite d'élastomère formé par le procédé de l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants.

47. Un composite d'élastomère durci comprenant au moins un élastomère, au moins un noir de carbone traité au silicium, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, dans lequel l'élastomère est le caoutchouc naturel, et le noir de carbone traité au silicium est présent en une quantité d'environ 40 à 60 phr, lequel composite d'élastomère durci a une tan delta, mesurée à 60°C, inférieure à 0,130.

48. L'élastomère durci selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel ledit au moins un autre additif comprend au moins un antioxydant.

49. Le composite d'élastomère durci selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel ledit noir de carbone traité au silicium contient 50 % en poids ou moins de silice, par rapport au poids dudit noir de carbone traité au silicium.

50. Un composite d'élastomère durci comprenant au

moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, dans lequel l'élastomère est le caoutchouc naturel, et la charge contenant de la silice est présente en une quantité d'environ 40 à 90 phr, lequel composite d'élastomère durci a un rapport T300/T100:tan delta (tan delta mesurée à 60°C) de 47 à 70.

51. Le composite d'élastomère durci selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel l'au moins un autre additif comprend au moins un antioxydant.

52. Le composite d'élastomère durci selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel ladite charge contenant de la silice contient 50 % en poids ou moins de silice, par rapport au poids de ladite charge contenant de la silice.

53. Un composite d'élastomère comprenant au moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, dans lequel la charge particulaire contenant de la silice est présente en une quantité d'environ 10 à 90 phr, lequel composite élastomère, tel que produit, a un taux d'antioxydant libre d'au moins 70 % en masse de l'antioxydant présent dans le composite d'élastomère.

54. L'élastomère selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel ledit au moins un autre additif comprend au moins un antioxydant.

55. Le composite d'élastomère durci selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel ladite charge contenant de la silice contient 50 % en poids ou moins de silice, par rapport au poids de ladite charge contenant de la silice.

56. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou

suivants, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins un broyage aux cylindres du composite d'élastomère.

57. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel le broyage aux cylindres est effectué pendant un temps suffisant pour fournir au moins environ 0,7 MJ/kg d'énergie spécifique au composite d'élastomère.

58. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins un broyage aux cylindres du composite d'élastomère.

59. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel le broyage aux cylindres est effectué pendant un temps suffisant pour fournir au moins environ 0,7 MJ/kg d'énergie spécifique au composite d'élastomère.

60. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins un broyage aux cylindres du composite d'élastomère.

61. Le procédé selon l'un quelconque des modes de réalisation/caractéristiques/aspects précédents ou suivants, dans lequel le broyage aux cylindres est effectué pendant un temps suffisant pour fournir au moins environ 0,7 MJ/kg d'énergie spécifique au composite d'élastomère.

La présente invention peut comprendre n'importe quelle combinaison de ces divers modes de réalisation ou caractéristiques ci-dessus et/ou ci-dessous tels qu'indiqués dans n'importe quels paragraphes et/ou phrases de la présente. Toute combinaison de caractéristiques décrites ici est considérée comme faisant partie de la présente invention, et aucune limitation n'est prévue en ce qui concerne des caractéristiques combinables.

Sauf mention contraire, toutes les proportions de

matériau décrites ici en pourcentage s'entendent en pourcentage en poids.

La présente invention va être davantage clarifiée par les exemples suivants, qui sont destinés à avoir une nature uniquement exemplaire.

EXEMPLES

Exemples 1 à 14

Dans les exemples théoriques qui suivent (Exemples 1 à 14), on produit des mélanges maîtres humides coagulés en frappant un courant de latex de caoutchouc naturel avec un courant à vitesse relativement plus grande (75 m/s) d'une bouillie de charge contenant de la silice (à savoir, la charge ECOBLACK™ CRX-2125 de Cabot Corporation à 12 % en poids) dans la zone de mélange d'un réacteur de coagulum. On déshydrate (DW) ensuite le grumeau de mélange maître coagulé, qui contient entre 70 et 85 % en poids d'eau, jusqu'à 10 à 20 % en poids d'eau en utilisant une extrudeuse déshydratante (French Oil Mill Machinery Company, Piqua, Ohio). Dans l'extrudeuse, le grumeau de mélange maître est compressé, et l'eau extraite du grumeau est éjectée par l'intermédiaire d'un fût doté de fentes de l'extrudeuse. On verse le coagulum déshydraté résultant dans un mélangeur continu (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation) où il est mastiqué et séché. La teneur en humidité du mélange maître mastiqué résultant sortant du FCM est d'environ 1 à 2 % en poids. Le mélange maître mastiqué est encore mastiqué et refroidi dans un broyeur ouvert pour former un composite d'élastomère séché. Dans chaque exemple, l'agent de couplage, le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) (TESPT, Si-69, disponible chez Evonik Industries, Essen, Allemagne) ("Si-69") est ajouté à une concentration d'environ 2,0 % en poids de la charge, et un antioxydant, soit la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD, Flexsys, St. Louis, MO) ("6PPD", tous les exemples sauf 1, 1a, 12a, et l'Exemple Comparatif B), soit la 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinone (TMQ ;

Exemples 12a et Exemple Comparatif B : résine Agerite D, R.T. Vanderbilt ; Exemples 1 et 1a : dispersion Aquanox TMQ, Aquadispersions) est ajouté à une concentration d'environ 1,0 % en poids du caoutchouc (phr). La position (localisation et ordre) en laquelle ces deux produits chimiques sont ajoutés dans le procédé est indiquée pour chaque exemple dans le Tableau 3 ci-dessous. Dans le Tableau 3, "Banbury" indique qu'environ 24 heures après que le mélange maître mastiqué est sorti du broyeur à cylindres, l'antioxydant est mélangé avec le composite d'élastomère séché à une concentration de 1,0 % en poids du caoutchouc (phr) au moyen d'un mélangeur Banbury. Le temps de mélange est d'environ 1 minute. Dans une version de chaque exemple, le temps de séjour sur le broyeur à cylindres est tel que le composite subisse une énergie spécifique d'environ 0,7 MJ/kg. Dans une autre version, le temps de séjour est doublé de façon que l'énergie spécifique soit d'environ 1,4 MJ/kg.

Dans la préparation pour test mécanique, on combine et vulcanise le composite d'élastomère séché. On mélange le composite d'élastomère séché dans un mélangeur Banbury en utilisant la formulation indiquée dans le Tableau 1 et la procédure de combinaison indiquée dans le Tableau 2 ci-dessous. On effectue la vulcanisation dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation).

Les résultats des tests de performance prévue du caoutchouc sont présentés ci-dessous dans le Tableau 3. La contrainte en traction des échantillons vulcanisés (T300 et T100) est mesurée conformément à la norme ASTM D-412. Les propriétés mécaniques dynamiques sont déterminées au moyen d'un balayage de déformation dynamique entre 0,01 % et 60 % à 10 Hz et à 60°C. Tan δ_{max} représente la valeur maximale de tan δ dans cette plage de déformations. Un "+" indique que le rapport T300/T100 est significativement supérieur à

celui de l'Exemple Comparatif A et/ou que la tan δ_{max} est significativement inférieure à celle de l'exemple comparatif et que le rapport T300/T100:tan δ_{max} est supérieur à celui de l'exemple comparatif. Un "++" dans le Tableau 3 indique une plus grande amélioration des mêmes propriétés, et un "+++" indique la plus grande amélioration des propriétés.

Exemple 15

On produit un mélange maître humide en frappant un courant de latex de caoutchouc naturel avec un courant à vitesse relativement plus grande (75 m/s) d'une bouillie de charge contenant de la silice (à savoir, la charge ECOBLACK™ CRX-2125 de Cabot Corporation à 12 % en poids). On déshydrate (DW) ensuite le grumeau de mélange maître coagulé, qui contient environ 80 % en poids d'eau, jusqu'à environ 15 % en poids d'eau en utilisant une extrudeuse déshydratante (French Oil Mill Machinery Company, Piqua, Ohio). Dans l'extrudeuse, le grumeau de mélange maître est compressé, et l'eau extraite du grumeau est éjectée par l'intermédiaire d'un fût doté de fentes de l'extrudeuse. On verse le coagulum déshydraté résultant dans un mélangeur continu (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation) où il est mastiqué et séché. On ajoute un antioxydant, 6PPD, dans le FCM à un taux tel que la concentration résultante dans le mélange maître mastiqué résultant soit de 1,0 phr. La teneur en humidité du mélange maître mastiqué sortant du FCM est d'environ 1 à 2 %. Le mélange maître mastiqué est encore mastiqué et refroidi sur un broyeur ouvert pendant un temps suffisant pour apporter environ 0,7 MJ/kg d'énergie spécifique au mélange maître, en formant un composite d'élastomère séché. On refroidit le composite d'élastomère séché et on le stocke à température ambiante. On combine le composite d'élastomère séché dans un mélangeur Banbury en utilisant la même formulation que dans le Tableau 1, sauf que l'on ajoute l'agent de couplage Si-69 à une concentration de 2 % en poids de la charge, et qu'on ajoute aussi 2,5 phr d'huile Calight RPO (R.E.

Carroll, Inc., Trenton, NJ). On suit la procédure de combinaison indiquée dans le Tableau 2. On effectue la vulcanisation dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation). Les résultats des tests de performance du caoutchouc sont présentés dans le Tableau 4.

Exemple 16

On produit un mélange maître humide en frappant un courant de latex de caoutchouc naturel avec un courant à vitesse relativement plus grande (75 m/s) d'une bouillie de charge contenant de la silice (à savoir, la charge ECOBLACK™ CRX-2125 de Cabot Corporation à une concentration 12 % en poids) dans la zone de mélange d'un réacteur de coagulum. On déshydrate (DW) ensuite le grumeau de mélange maître coagulé, qui contient environ 80 % en poids d'eau, jusqu'à environ 15 % en poids d'eau en utilisant une extrudeuse déshydratante (French Oil Mill Machinery Company, Piqua, Ohio). Dans l'extrudeuse, le grumeau de mélange maître est compressé, et l'eau extraite du grumeau est éjectée par l'intermédiaire d'un fût doté de fentes de l'extrudeuse. On verse le coagulum déshydraté résultant dans un mélangeur continu (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation) pour qu'il soit mastiqué et séché. On ajoute un agent de couplage, Si-69, dans le FCM à un taux tel que la concentration résultante dans le mélange maître mastiqué résultant soit d'environ 2 % en poids de la charge. La teneur en humidité du mélange maître mastiqué sortant du FCM est d'environ 1 à 2 %. Le mélange maître mastiqué est encore mastiqué et refroidi sur un broyeur ouvert pendant un temps suffisant pour apporter environ 1,4 MJ/kg d'énergie spécifique au mélange maître, en formant un composite d'élastomère séché. On refroidit le composite d'élastomère séché et on le stocke à température ambiante. Environ 24 heures après que le mélange maître mastiqué est sorti du broyeur à cylindres, on mélange un antioxydant,

6PPD, avec le composite d'élastomère séché, à une concentration 1,0 % en poids du caoutchouc (phr) en utilisant un mélangeur Banbury. Le temps de mélange est d'environ 1 minute. On combine le mélange maître résultant dans un mélangeur Banbury en utilisant la même formulation que dans le Tableau 1, sauf que l'on ajoute 2,5 phr d'huile Calight RPO (R.E. Carroll, Inc., Trenton, NJ) conjointement avec les autres additifs, et on suit la procédure de combinaison indiquée dans le Tableau 2. On effectue la vulcanisation dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation). Les résultats des tests de performance du caoutchouc sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 1

Ingrédient	Parties en poids
Mélange maître	Suffisamment pour qu'il y ait 100 parties de caoutchouc
6PPD (antioxydant)	0,5
ZnO	5,0
Acide stéarique	3,0
Résine Agerite D	1,5
Améliorant protecteur solaire	1,5
TBBS	1,4
Soufre	1,2

Tableau 2

	Etape 1	Etape 2
Facteur de remplissage	0,75	0,65
Vitesse de rotor	70 t/min	60 t/min
Pression de rame	2,8 bar	2,8 bar
Température d'eau de refroidissement	50°C	50°C
Séquence de mélange	Temps 0 – addition de mélange maître 0,5 min – addition des petites quantités de constituants 2 min – décharge	Temps 0 – addition de tous les produits de l'étape 1 et des durcisseurs 1 min – décharge
Broyeur ouvert	Quatre dentures croisées et deux cylindres d'extrémité	Quatre dentures croisées et deux cylindres d'extrémité ; sortie en feuille d'épaisseur requise pour le test

Tableau 3

Exemple N°	Position d'addition de Si-69	Position d'addition de 6-PPD	Performance de caoutchouc avec 0,7 MJ/kg d'énergie de broyeur à cylindres	Performance de caoutchouc avec 1,4 MJ/kg d'énergie de broyeur à cylindres
1 *	Bouillie	Bouillie	+	++
1a * (comparatif)	Bouillie	Bouillie		
2	Bouillie	Latex	++	+++
3	Bouillie	FCM	++	+++
4	Bouillie	Broyeur à cylindres	++	+++
5	Bouillie	Banbury	++	+++
6	Bloc de mélange	Bloc de mélange	+	++
7	Bloc de mélange	FCM	++	+++
8	Bloc de mélange	Broyeur à cylindres	++	+++
9	Bloc de mélange	Banbury	++	+++
10	FCM	FCM	+	++
11	FCM	Broyeur à cylindres	++	+++
12	FCM	Banbury	++	+++
12a	FCM	Banbury	++	+++
13	Broyeur à cylindres	Broyeur à cylindres	+	++
14	Broyeur à cylindres	Banbury	++	+++
Comparatif A	Durant la combinaison	FCM	N/A	N/A
Comparatif B	Durant la combinaison	FCM	N/A	N/A

* L'Exemple 1 comprend l'addition simultanée de Si-69 et de dispersion Aquanox TMQ dans la bouillie et l'Exemple 1a

comprend une addition successive (dispersion Aquanox TMQ en premier et ensuite de Si-69 en deuxième dans la bouillie).

Tableau 4

	Exemple 16	Exemple 15 (comparatif)
T100 (MPa)	2,63	2,59
T300 (MPa)	17,04	15,62
T300/T100	6,48	6,03
tan δ_{max}	0,097	0,130

Exemple 17

Adsorption de 6PPD sur une charge particulaire

On prépare un mélange de 75 g de noir de carbone traité au silicium (charge ECOBLACK CRX2125, Cabot Corporation), de 200 g d'eau et de 500 g d'éthanol, et on l'agite à température ambiante. On ajuste le pH à 9,4 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium, puis on ajoute au mélange 1,86 g de tétrasulfure de bis(triéthoxysilyl-propyle) (TESPT, Si-69, disponible chez Evonik Industries, Essen, Allemagne). On chauffe le mélange à 60°C, on l'agite pendant 30 minutes à 60°C, et on le refroidit. On sèche la moitié du matériau sur un évaporateur rotatif ("CRX2125/Si69"). On filtre le reste, on le lave trois fois à l'éthanol, et on le sèche ("lavage de CRX2125/ Si69").

On mesure l'adsorption de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD, Flexsys, St. Louis, MO) pour quatre matériaux : le noir de carbone N234 (noir de carbone Vulcan 7H, Cabot Corporation), les deux noirs de carbone traités au silicium traités au Si-69 décrits ci-dessus, et le noir de carbone traité au silicium CRX 2125 qui n'a pas été traité au Si-69. On prépare des échantillons avec 2 g de charge, 10 g de squalène (Sigma Aldrich) et des quantités variables de 6PPD. Pour le noir de carbone N234, on prépare des échantillons avec 0,02 g, 0,05 g et 0,10 g de 6PPD. Pour les noirs de carbone traités au silicium, on prépare des échantillons avec 0,01 g, 0,02 g, 0,05 g et 0,10 g de 6PPD. On secoue les

échantillons à température ambiante jusqu'au lendemain puis on les centrifuge. On analyse la teneur en 6PPD du surnageant par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). La quantité adsorbée de 6PPD ("A") par quantité de charge, en pourcentage en poids, est :

$$A = (100X_0-X)*(W_s+Y)/W_f$$

où W_s est le poids du squalène,

W_f est le poids de la charge,

X_0 est le rapport du poids total de 6PPD dans l'échantillon à la somme du poids de squalène et du poids total de 6PPD dans l'échantillon,

X est la quantité de 6PPD dans le surnageant, exprimée en pourcentage en poids, et

Y est le poids total de 6PPD dans l'échantillon.

Le pourcentage en poids du 6PPD dans le surnageant par rapport au total du 6PPD et du squalène dans le surnageant (c'est-à-dire le 6PPD libre) est tracé en fonction du 6PPD total en pourcentage en poids du 6PPD et du squalène dans le surnageant sur la Figure 4. Sur la Figure 4, □ est le noir de carbone N234 (c'est-à-dire VULCAN 7H), ◇ est le noir de carbone modifié au silicium avec l'antioxydant seul (c'est-à-dire la charge CRX 2125 avec du 6PPD), X est le noir de carbone modifié par du silicium prétraité avec un agent de couplage (c'est-à-dire la charge CRX 2125 prétraitée au Si 69), et △ est le noir de carbone modifié par du silicium prétraité avec un agent de couplage et lavé (c'est-à-dire la charge CRX 2125 prétraitée au Si 69 et lavée).

Les résultats montrent que la molécule d'antioxydant a une affinité pour la charge contenant du silicium bien plus forte qu'une surface de noir de carbone équivalente. La courbe représentée pour le noir de carbone V7H (N234) est la plus haute parmi les charges, indiquant que la plus petite quantité d'antioxydant a été attachée à la charge et donc qu'il en reste un maximum dans la phase de polymère de squalène. Ceci indique que l'antioxydant a la plus faible affinité pour un noir de carbone en ce qui concerne le noir

de carbone traité au silicium ou le noir de carbone traité au silicium traité avec l'agent de couplage Si-69. L'antioxydant présente la plus forte affinité pour les particules de noir de carbone traité au silicium non traitées. Ceci suggère que l'antioxydant peut occuper les sites actifs de silice sur la surface de la charge et rester lié à la charge au lieu d'être présent dans la phase de polymère pour piéger des radicaux libres. Conformément à ces découvertes, un inconvénient additionnel devrait être présent dans des composites d'élastomère incorporant de telles charges contenant de la silice parce que la compétition avec l'antioxydant au niveau des sites de silice sur la surface de la charge réduit la quantité d'agent de couplage qui est attaché à la surface de la charge, qui est nécessaire pour une interaction forte entre les sites de silice sur la charge et le polymère.

Exemple 18

Adsorption d'antioxydant (6PPD) sur une charge de silice particulaire

On prépare un mélange de 75 g de silice précipitée (charge ZEOSIL 1165, Rhodia Silica), de 200 g d'eau et de 500 g d'éthanol, et on l'agite à température ambiante. On ajuste le pH à 9,4 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium, puis on ajoute au mélange 6 g de tétrasulfure de bis(triéthoxysilyl-propyle) (TESPT, Si-69, disponible chez Evonik Industries, Essen, Allemagne). On chauffe le mélange à 60°C, on l'agite à 60°C jusqu'au lendemain, et on le refroidit. On sèche la moitié du matériau sur un évaporateur rotatif ("Silice/Si69"). On filtre le reste, on le lave trois fois à l'éthanol, et on le sèche ("lavage de Silice/Si69").

On mesure l'adsorption de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD, Flexsys, St. Louis, MO) pour quatre matériaux : la silice non traitée (A), les deux silices traitées au Si-69 décrites ci-dessus (B : soumises à une évaporation sur un évaporateur rotatif, C : filtrées et séchées), et un mélange 50/50 (en masse) de noir de

carbone N234 (noir de carbone Vulcan 7H, Cabot Corporation) avec les trois silices décrites ci-dessus (D, E et F, respectivement). On prépare des échantillons avec 2 g de charge, 10 g de squalène (Sigma Aldrich) et 0,01 g, 0,02 g, 0,05 g ou 0,10 g de 6PPD. On secoue les échantillons à température ambiante jusqu'au lendemain puis on les centrifuge. On analyse la teneur en 6PPD du surnageant par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN). La quantité adsorbée de 6PPD par quantité de charge, en pourcentage en poids, est telle que décrite dans l'Exemple 17.

Le pourcentage en poids du 6PPD dans le surnageant par rapport au total du 6PPD et du squalène dans le surnageant (c'est-à-dire le 6PPD libre) est tracé en fonction du 6PPD total en pourcentage en poids du 6PPD et du squalène dans le surnageant sur la Figure 5 (A : losange ; B : carré ; C : triangle ; D : X ; E : ✱ ; F : cercle). Les résultats sont en accord avec les résultats de l'Exemple 17 pour le noir de carbone traité à la silice. La quantité de 6PPD adsorbé sur la charge est plus importante (c'est-à-dire qu'il y a moins de 6PPD libre) pour les échantillons en silice pure que pour les mélanges de silice/noir de carbone, en accord avec l'observation selon laquelle il y a moins d'antioxydant adsorbé sur le noir de carbone que sur le noir de carbone traité à la silice. En outre, l'antioxydant présente la plus forte affinité pour la silice non traitée, qu'elle soit seule ou en mélange avec du noir de carbone. Les résultats montrent que, tant pour le noir de carbone traité à la silice que pour des mélanges de silice et de noir de carbone, la mise en contact de la charge contenant de la silice avec un agent de couplage avant qu'elle vienne en contact avec l'antioxydant peut améliorer l'interaction entre la silice et le polymère en améliorant la proportion d'agent de couplage dans le composite qui est lié à la silice et la proportion d'antioxydant qui est libre dans la phase de polymère.

Exemples 19 à 32

Dans les exemples théoriques qui suivent (Exemples 19 à 32), on produit des mélanges maîtres humides coagulés en frappant un courant de latex de caoutchouc naturel avec un courant à vitesse relativement plus grande (75 m/s) d'une bouillie de charge de silice (à savoir, la charge de silice précipitée ZEOSIL 1165, Rhodia Silica, à 12 % en poids) dans la zone de mélange d'un réacteur de coagulum. Un courant d'acide acétique à 10 % (en volume) est également envoyé par pompage dans la zone de mélange à un taux suffisant pour que le grumeau de mélange maître coagulé ait un pH d'environ 4. On déshydrate (DW) ensuite le grumeau de mélange maître coagulé, qui contient entre 70 et 85 % en poids d'eau, jusqu'à environ 10 à 20 % en poids d'eau en utilisant une extrudeuse déshydratante (French Oil Mill Machinery Company, Piqua, Ohio). Dans l'extrudeuse, le grumeau de mélange maître est compressé, et l'eau extraite du grumeau est éjectée par l'intermédiaire d'un fût doté de fentes de l'extrudeuse. On verse le coagulum déshydraté résultant dans un mélangeur continu (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation) où il est mastiqué et séché. La teneur en humidité du mélange maître mastiqué résultant sortant du FCM est d'environ 1 à 2 % en poids. Le mélange maître mastiqué est encore mastiqué et refroidi dans un broyeur ouvert pour former un composite d'élastomère séché. Dans chaque exemple, l'agent de couplage, le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) (TESPT, Si-69, disponible chez Evonik Industries, Essen, Allemagne) ("Si-69") est ajouté à une concentration d'environ 2,0 % en poids de la charge, et, sauf mention contraire, l'antioxydant N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD, Flexsys, St. Louis, MO) ("6PPD") est ajouté à une concentration d'environ 1,0 % en poids du caoutchouc (phr). Pour l'Exemple 30a, on utilise une dispersion Aquanox TMQ d'Aquaspersions (Halifax, Royaume Uni) à une concentration d'environ 1,0 phr de TMQ. La position (localisation et ordre) en laquelle ces deux

produits chimiques sont ajoutés dans le procédé est indiquée pour chaque exemple dans le Tableau 5 ci-dessous. Dans le Tableau 5, "Banbury" indique qu'environ 24 heures après que le mélange maître mastiqué est sorti du broyeur à cylindres, l'antioxydant est mélangé avec le composite d'élastomère séché à une concentration de 1,0 % en poids du caoutchouc (phr) au moyen d'un mélangeur Banbury. Le temps de mélange est d'environ 1 minute. Dans une version de chaque exemple, le temps de séjour sur le broyeur à cylindres est tel que le composite subisse une énergie spécifique d'environ 0,7 MJ/kg. Dans une autre version, le temps de séjour est doublé de façon que l'énergie spécifique soit d'environ 1,4 MJ/kg.

Dans la préparation pour test mécanique, on combine et vulcanise le composite d'élastomère séché. On mélange le composite d'élastomère séché dans un mélangeur Banbury en utilisant la formulation indiquée dans le Tableau 1 et la procédure de combinaison indiquée dans le Tableau 2 ci-dessus. On effectue la vulcanisation dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation).

Les résultats des tests de performance prévue du caoutchouc sont présentés ci-dessous dans le Tableau 5. La contrainte en traction des échantillons vulcanisés (T300 et T100) est mesurée conformément à la norme ASTM D-412. Les propriétés mécaniques dynamiques sont déterminées au moyen d'un balayage de déformation dynamique entre 0,01 % et 60 % à 10 Hz et à 60°C. Tan δ_{max} représente la valeur maximale de tan δ dans cette plage de déformations. Un "+" indique que le rapport T300/T100 est significativement supérieur à celui d'un exemple comparatif théorique qui devrait être identique à l'Exemple Comparatif A mais où on a utilisé de la silice, et/ou que la tan δ_{max} est significativement inférieure à celle de cet exemple comparatif et que le rapport T300/T100:tan δ_{max} est supérieur à celui de l'exemple

comparatif. Un "++" dans le Tableau 5 indique une plus grande amélioration des mêmes propriétés, et un "+++" indique la plus grande amélioration des propriétés.

Tableau 5

Exemple N°	Position d'addition de Si-69	Position d'addition de 6-PPD	Performance de caoutchouc avec 0,7 MJ/kg d'énergie de broyeur à cylindres	Performance de caoutchouc avec 1,4 MJ/kg d'énergie de broyeur à cylindres
19 *	Bouillie	Bouillie	+	++
19a* (comparatif)	Bouillie	Bouillie		
20	Bouillie	Latex	++	+++
21	Bouillie	FCM	++	+++
22	Bouillie	Broyeur à cylindres	++	+++
23	Bouillie	Banbury	++	+++
24	Bloc de mélange	Bloc de mélange	+	++
25	Bloc de mélange	FCM	++	+++
26	Bloc de mélange	Broyeur à cylindres	++	+++
27	Bloc de mélange	Banbury	++	+++
28	FCM	FCM	+	++
29	FCM	Broyeur à cylindres	++	+++
30	FCM	Banbury	++	+++
30a	FCM	Banbury	++	+++
31	Broyeur à cylindres	Broyeur à cylindres	+	++
32	Broyeur à cylindres	Banbury	++	+++

* L'Exemple 19 comprend l'addition simultanée de Si-69 et de dispersion Aquanox TMQ dans la bouillie et l'Exemple 19a comprend une addition successive (dispersion Aquanox TMQ en premier et ensuite de Si-69 en deuxième dans la bouillie) ; dans les deux cas, la concentration finale d'antioxydant est d'environ 1 phr.

Exemples 33 à 45

Dans les exemples qui suivent (Exemples 34 à 43), on produit des mélanges maîtres humides coagulés en frappant un courant de latex de caoutchouc naturel avec un courant à vitesse relativement plus grande (75 m/s) d'une bouillie de charge contenant de la silice (à savoir, la charge ECOBLACK™ CRX-2125 de Cabot Corporation) dans la zone de mélange d'un réacteur de coagulum. Le grumeau de mélange maître coagulé contient entre 70 et 85 % en poids d'eau et est ensuite déshydraté (DW) à environ 10 à 20 % en poids d'eau par utilisation d'une extrudeuse déshydratante (French Oil Mill Machinery Company, Piqua, Ohio). Dans l'extrudeuse, le grumeau de mélange maître est compressé, et l'eau extraite du grumeau est éjectée par l'intermédiaire d'un fût doté de fentes de l'extrudeuse. On verse le coagulum déshydraté résultant dans un mélangeur continu (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation) où il est mastiqué et séché. La teneur en humidité du mélange maître mastiqué résultant sortant du FCM est d'environ 1 à 2 % en poids. Le mélange maître mastiqué est encore mastiqué et refroidi dans un broyeur ouvert pour former un composite d'élastomère séché. L'agent de couplage, le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) (TESPT, Si-69, disponible chez Evonik Industries, Essen, Allemagne) ("Si-69") est ajouté à une concentration d'environ 2,0 % en poids de la charge, et l'antioxydant N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD, Flexsys, St. Louis, MO) ("6PPD") est ajouté à la concentration indiquée, basée sur le poids du caoutchouc (phr). La position (localisation et ordre) en laquelle ces deux produits chimiques sont ajoutés dans le procédé est indiquée pour chaque exemple dans le Tableau 7 ci-dessous. Dans le Tableau 7, "Banbury" indique qu'environ 24 heures après que le mélange maître mastiqué est sorti du broyeur à cylindres, l'antioxydant est mélangé avec le composite d'élastomère séché à une concentration de 1,0 % en poids du caoutchouc (phr) au moyen d'un mélangeur Banbury. Le temps

de mélange est d'environ 1 minute. Dans les Exemples 33 à 38 et 41 à 44, le temps de séjour sur le broyeur à cylindres est tel que le composite subisse une énergie spécifique d'environ 0,7 MJ/kg. Dans les Exemples 39 et 40, le temps de séjour est doublé de façon que l'énergie spécifique soit d'environ 1,4 MJ/kg.

L'Exemple 33 du Tableau 7 est un exemple comparatif, dans lequel on n'a pas ajouté d'agent de couplage durant le procédé de mélange maître par voie humide. L'agent de couplage est à la place ajouté durant l'étape de combinaison, comme l'indique le Tableau 7. Les Exemples 44 et 45 sont également comparatifs, et, dans ceux-ci, on utilise un mélange maître mélangé à sec (c'est-à-dire un mélange de caoutchouc naturel coagulé et de charge sèche) à la place d'un mélange maître humide. Les Exemples 44 et 45 utilisent les mêmes ingrédients, en ce qui concerne l'agent de couplage, le caoutchouc et l'antioxydant, que dans le Tableau 1, sauf que le mélange est un mélange sec et que la charge est présente à raison de 51 phr. La procédure de mélange et de combinaison est présentée dans le Tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

	Etape 1	Etape 2	Etape 3
Facteur de remplissage	0,75	0,75	0,65
Vitesse de rotor	80 t/min	80 t/min	60 t/min
Pression de rame	2,8 bar	2,8 bar	2,8 bar
Température d'eau de refroidissement	50°C	50°C	50°C
Séquence de mélange	Temps 0 – addition de caoutchouc 0,5 min – addition des 2/3 de la charge et addition de Si-69 1 min – addition de la charge restante 150°C – décharge	Temps 0 – addition du produit de l'étape 1 0,5 min – addition des petites quantités de constituants 2 min – décharge	Temps 0 – addition du produit de l'étape 2 et des durcisseurs 1 min – décharge
Broyeur ouvert	Quatre dentures croisées et deux cylindres d'extrémité	Quatre dentures croisées et deux cylindres d'extrémité	Quatre dentures croisées et deux cylindres d'extrémité ; sortie en feuille d'épaisseur requise pour le test

Dans la préparation pour test mécanique, on combine et vulcanise le composite d'élastomère séché. On mélange le composite d'élastomère séché pour les Exemples 33 à 43 dans un mélangeur Banbury en utilisant la formulation indiquée dans le Tableau 1 et la procédure de combinaison indiquée dans le Tableau 2. Pour les Exemples 44 et 45, on utilise les composites mixtes secs sous forme combinée. On effectue la vulcanisation dans une presse chauffée réglée à 150°C pendant un temps déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel (c'est-à-dire T90 + 10 % de T90 où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation).

Les résultats des tests de performance du caoutchouc sont présentés ci-dessous dans le Tableau 7. La contrainte en traction des échantillons vulcanisés (T300 et T100) est

mesurée conformément à la norme ASTM D-412. Les propriétés mécaniques dynamiques sont déterminées au moyen d'un balayage de déformation dynamique entre 0,01 % et 60 % à 10 Hz et à 60°C. Tan δ_{max} représente la valeur maximale de tan δ dans cette plage de déformations.

Tableau 7

Exemple	33*	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44*	45*
Addition de Si69 durant le mélange maître humide	Non	FCM	FCM	FCM	FCM	FCM	FCM	FCM	Bouillie	Bouillie	Bouillie	n/a	n/a
Addition de 6–PPD durant le mélange maître humide	FCM	Banbury	Non	Banbury	Banbury	Banbury	Non	FCM	Banbury	Non	Banbury	n/a	n/a
6–PPD ajouté dans le mélange maître humide (phr)	1	1	0	1	2	1	0	1	1	0	1	n/a	n/a
6–PPD à ajouter durant la combinaison	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	1,5	0,5	n/a	n/a
Si69 à ajouter durant la combinaison (% en parties de charge)	2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	n/a	n/a
Notes de mélange	Mélange maître humide sans Si69	Mélange maître humide Si69 dans FCM							Mélange maître humide Si69 dans bouillie			Mélange sec	
Notes additionnelles	Si69 ajouté durant la combinaison					Broyage aux cylindres additionnel	Broyage aux cylindres additionnel						
Mod. 100 % (MPa)	3,06	2,75	2,75	2,71	2,78	3,01	2,58	2,85	2,89	2,94	3,11	3,05	3,4
Mod. 300 % (MPa)	18,02	16,59	17,05	16,23	16,97	18,72	16,62	17,2	17,72	17,57	18,27	16,29	17,36
M300/M100	5,89	6,03	6,20	5,99	6,10	6,22	6,44	6,04	6,13	5,98	5,87	5,34	5,11
Rebond (%)	60,5	61,6	62,6	61,0	60,8	63,2	62,8	62,9	60,4	61,6	61,2	59,2	58,1
Tan delta max 60°C	0,140	0,131	0,128	0,131	0,134	0,109	0,122	0,118	0,141	0,136	0,124	0,126	0,126
Charge d'Ecoblack de TGA (phr)	51,9	50,0	50,0	50,0	51,0	50,9	50,9	49,4	52,7	52,7	52,7	51,4	52,2

* exemples comparatifs

Les demandeurs renvoient spécifiquement à la totalité des contenus de toutes les références citées dans cette description. En outre, quand une quantité, une concentration, ou une autre valeur ou un autre paramètre est indiqué sous la forme d'une plage, d'une plage préférée, ou d'une liste de valeurs supérieures préférables et de valeurs inférieures préférables, il doit être compris comme décrivant spécifiquement toutes les plages formées par n'importe quelle paire d'une limite ou valeur préférée de plage supérieure quelconque et d'une limite ou valeur préférée de plage inférieure quelconque, que ces plages soient ou non décrites séparément. Lorsqu'une plage de valeurs numériques est indiquée ici, sauf mention contraire, cette plage est destinée à englober les bornes de celle-ci, et la totalité des entiers et fractions à l'intérieur de la plage. Le cadre de l'invention n'est pas destiné à être limité aux valeurs spécifiques indiquées lors de la définition d'une plage.

D'autres modes de réalisation de la présente invention apparaîtront de façon évidente à l'homme du métier prenant en considération le présent fascicule et la mise en pratique de la présente invention décrite ici. Il est prévu que le présent fascicule et les exemples soient considérés à titre d'exemples uniquement, la portée et l'esprit véritables de l'invention étant indiqués par les revendications qui suivent et leurs équivalents.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour produire un composite d'élastomère, comprenant :

l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ;

l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum étant suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère lorsque le latex d'élastomère est mélangé avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum ;

et comprenant en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif, de façon que la charge contenant de la silice particulaire vienne au contact de l'agent de couplage avant que la charge contenant de la silice vienne au contact de l'autre additif.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le deuxième fluide en un point quelconque avant l'introduction du deuxième fluide dans le réacteur de coagulum.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le deuxième fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum et l'autre additif est introduit dans le premier fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le mélange dans le

réacteur de coagulum.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent de couplage est introduit dans le mélange après que le mélange est sorti du réacteur de coagulum.

6. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les étapes de traitement comprennent au moins l'un parmi :

a) une déshydratation du mélange pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;

b) un mélange ou une combinaison du mélange déshydraté pour que soit obtenu un mélange combiné ;

c) un broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé ;

d) une granulation ou un mélange du mélange broyé ;

e) une mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ; et

f) éventuellement une rupture du mélange en balles et un mélange.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'agent de couplage est introduit juste avant et/ou pendant une ou plusieurs des étapes a) à f).

9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge contenant de la silice est du noir de carbone traité à la silice, du noir de carbone revêtu de silice, de la silice précipitée, de la silice fumée, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le

latex d'élastomère est un latex de caoutchouc naturel, un latex de caoutchouc synthétique, ou leurs combinaisons.

11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'autre additif comprend un antioxydant.

12. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre l'évacuation d'un courant pratiquement continu du composite d'élastomère depuis le réacteur de coagulum.

13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'autre additif est un antioxydant.

14. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'autre additif est introduit dans la ou les étapes de post-traitement.

15. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre le mélange à sec du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel pour former un mélange de composite d'élastomère.

16. Procédé pour produire un composite d'élastomère, comprenant :

l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ;

l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur du réacteur de coagulum étant suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère lorsque le latex d'élastomère est mélangé avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum ;

et comprenant en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif dans le procédé, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition en une seule étape.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le deuxième fluide en un point quelconque avant l'introduction du deuxième fluide dans le réacteur de coagulum.

18. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le premier fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum.

19. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange dans le réacteur de coagulum.

20. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange après que le mélange est sorti du réacteur de coagulum.

21. Procédé selon la revendication 16, comprenant en outre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel les étapes de traitement comprennent au moins l'un parmi :

a) une déshydratation du mélange pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;

b) un mélange ou une combinaison du mélange déshydraté

pour que soit obtenu un mélange combiné ;

c) un broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé ;

d) une granulation ou un mélange du mélange broyé ;

e) une mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ; et

f) éventuellement une rupture du mélange en balles et un mélange.

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel l'agent de couplage est introduit juste avant et/ou pendant une ou plusieurs des étapes a) à f).

24. Procédé selon la revendication 16, dans lequel la charge contenant de la silice est du noir de carbone traité à la silice, du noir de carbone revêtu de silice, de la silice précipitée, de la silice fumée, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

25. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le latex d'élastomère est un latex de caoutchouc naturel, un latex de caoutchouc synthétique, ou leurs combinaisons.

26. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'autre additif comprend un antioxydant.

27. Procédé selon la revendication 16, comprenant en outre l'évacuation d'un courant pratiquement continu du composite d'élastomère depuis le réacteur de coagulum.

28. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'autre additif est un antioxydant.

29. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'autre additif est introduit dans la ou les étapes de post-traitement.

30. Procédé selon la revendication 16, comprenant en outre le mélange à sec du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel pour former un mélange de composite d'élastomère.

31. Procédé pour produire un composite d'élastomère, comprenant :

l'introduction d'un courant continu d'un premier fluide comprenant un latex d'élastomère dans un réacteur de coagulum ;

l'introduction d'un courant continu d'un deuxième fluide comprenant une charge contenant de la silice particulaire sous pression dans le réacteur de coagulum pour former un mélange avec le latex d'élastomère, l'introduction du deuxième fluide contre le premier fluide à l'intérieur de la zone de mélange étant suffisamment énergétique pour coaguler au moins une partie du latex d'élastomère lorsque le latex d'élastomère est mélangé avec la charge contenant de la silice particulaire dans le réacteur de coagulum ;

et comprenant en outre l'introduction d'au moins un agent de couplage et l'introduction d'au moins un autre additif dans le procédé, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits à peu près en même temps et dans lequel le latex d'élastomère est introduit sous la forme d'une addition à étapes multiples.

32. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le deuxième fluide en un point quelconque avant l'introduction du deuxième fluide dans le réacteur de coagulum.

33. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le premier fluide en un point quelconque avant le réacteur de coagulum.

34. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange dans le réacteur de coagulum.

35. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'agent de couplage et l'autre additif sont introduits dans le mélange après que le mélange est sorti du réacteur de coagulum.

36. Procédé selon la revendication 31, comprenant en outre la mise en œuvre d'une ou plusieurs étapes de traitement après que le composite d'élastomère est sorti du réacteur de coagulum.

37. Procédé selon la revendication 31, dans lequel les étapes de traitement comprennent au moins l'un parmi :

a) une déshydratation du mélange pour que soit obtenu un mélange déshydraté ;

b) un mélange ou une combinaison du mélange déshydraté pour que soit obtenu un mélange combiné ;

c) un broyage du mélange combiné pour que soit obtenu un mélange broyé ;

d) une granulation ou un mélange du mélange broyé ;

e) une mise en balles du mélange après la granulation ou le mélange pour que soit obtenu un mélange en balles ; et

f) éventuellement une rupture du mélange en balles et un mélange.

38. Procédé selon la revendication 37, dans lequel l'agent de couplage est introduit juste avant et/ou pendant une ou plusieurs des étapes a) à f).

39. Procédé selon la revendication 31, dans lequel la charge contenant de la silice est du noir de carbone traité à la silice, du noir de carbone revêtu de silice, de la

silice précipitée, de la silice fumée, ou l'une quelconque de leurs combinaisons.

40. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le latex d'élastomère est un latex de caoutchouc naturel, un latex de caoutchouc synthétique, ou leurs combinaisons.

41. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'autre additif comprend un antioxydant.

42. Procédé selon la revendication 31, comprenant en outre l'évacuation d'un courant pratiquement continu du composite d'élastomère depuis le réacteur de coagulum.

43. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'autre additif est un antioxydant.

44. Procédé selon la revendication 31, dans lequel l'autre additif est introduit dans la ou les étapes de post-traitement.

45. Procédé selon la revendication 31, comprenant en outre le mélange à sec du composite d'élastomère avec un élastomère additionnel pour former un mélange de composite d'élastomère.

46. Composite d'élastomère formé par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 45.

47. Composite d'élastomère durci selon la revendication 46, comprenant en outre au moins un élastomère, au moins un noir de carbone traité au silicium, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, dans lequel l'élastomère est le caoutchouc naturel, et le noir de carbone traité au silicium est présent en une quantité d'environ 40 à 60 phr, lequel composite d'élastomère durci a une tan delta, mesurée à

60°C, inférieure à 0,130.

48. Elastomère durci selon la revendication 47, dans lequel ledit au moins un autre additif comprend au moins un antioxydant.

49. Elastomère durci selon la revendication 47, dans lequel ledit noir de carbone traité au silicium contient 50 % en poids ou moins de silice, par rapport au poids dudit noir de carbone traité au silicium.

50. Composite d'élastomère durci selon la revendication 46, comprenant en outre au moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, dans lequel l'élastomère est le caoutchouc naturel, et la charge contenant de la silice est présente en une quantité d'environ 40 à 90 phr, lequel composite d'élastomère durci a un rapport T300/T100:tan delta (tan delta mesurée à 60°C) de 47 à 70.

51. Composite d'élastomère durci selon la revendication 50, dans lequel l'au moins un autre additif comprend au moins un antioxydant.

52. Composite d'élastomère durci selon la revendication 50, dans lequel ladite charge contenant de la silice contient 50 % en poids ou moins de silice, par rapport au poids de ladite charge contenant de la silice.

53. Composite d'élastomère selon la revendication 46, comprenant en outre au moins un élastomère, au moins une charge particulaire contenant de la silice, au moins un agent de couplage, et au moins un autre additif, dans lequel la charge particulaire contenant de la silice est présente en une quantité d'environ 10 à 90 phr, lequel composite élastomère, tel que produit, a un taux

d'antioxydant libre d'au moins 70 % en masse de l'antioxydant présent dans le composite d'élastomère.

54. Elastomère selon la revendication 53, dans lequel ledit au moins un autre additif comprend au moins un antioxydant.

55. Composite d'élastomère durci selon la revendication 53, dans lequel ladite charge contenant de la silice contient 50 % en poids ou moins de silice, par rapport au poids de ladite charge contenant de la silice.

56. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins un broyage aux cylindres du composite d'élastomère.

57. Procédé selon la revendication 56, dans lequel le broyage aux cylindres est effectué pendant un temps suffisant pour fournir au moins environ 0,7 MJ/kg d'énergie spécifique au composite d'élastomère.

58. Procédé selon la revendication 16, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins un broyage aux cylindres du composite d'élastomère.

59. Procédé selon la revendication 58, dans lequel le broyage aux cylindres est effectué pendant un temps suffisant pour fournir au moins environ 0,7 MJ/kg d'énergie spécifique au composite d'élastomère.

60. Procédé selon la revendication 31, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins un broyage aux cylindres du composite d'élastomère.

61. Procédé selon la revendication 60, dans lequel le broyage aux cylindres est effectué pendant un temps suffisant pour fournir au moins environ 0,7 MJ/kg d'énergie

spécifique au composite d'élastomère.

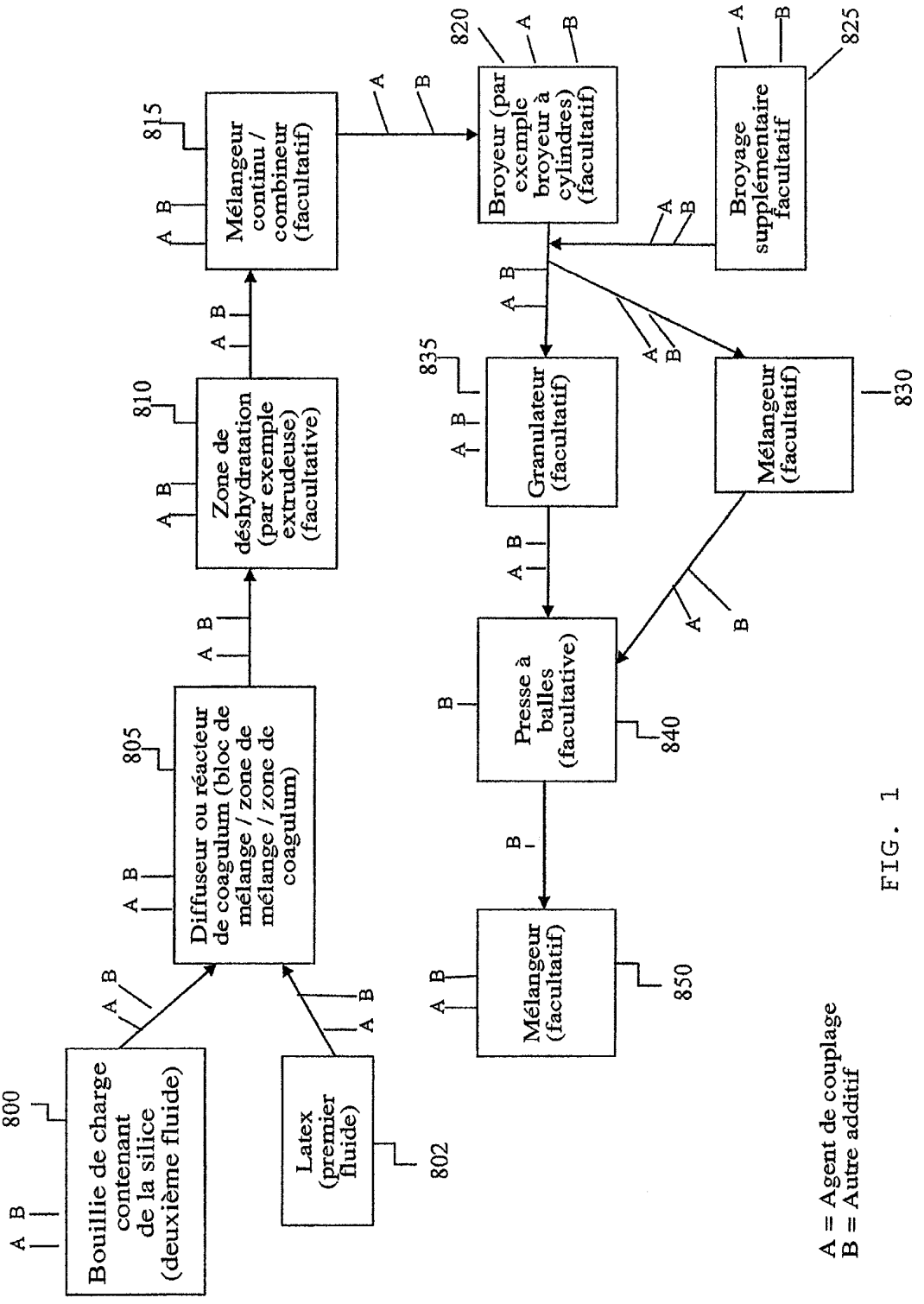

Bouillie de charge contenant de la silice (deuxième fluide)
800
Latex (premier fluide)
802
Diffuseur ou réacteur de coagulum (bloc de mélange / zone de mélange / zone de coagulum)
805
Zone de déshydratation (par exemple extrudeuse) (facultative)
810
Mélangeur continu / combineur (facultatif)
815
Broyeur (par exemple broyeur à cylindres) (facultatif)
820
Broyage supplémentaire facultatif
825
Mélangeur (facultatif)
830
Granulateur (facultatif)
835
Presse à balles (facultative)
840
Mélangeur (facultatif)
850
A = Agent de couplage
B = Autre additif

FIG. 1

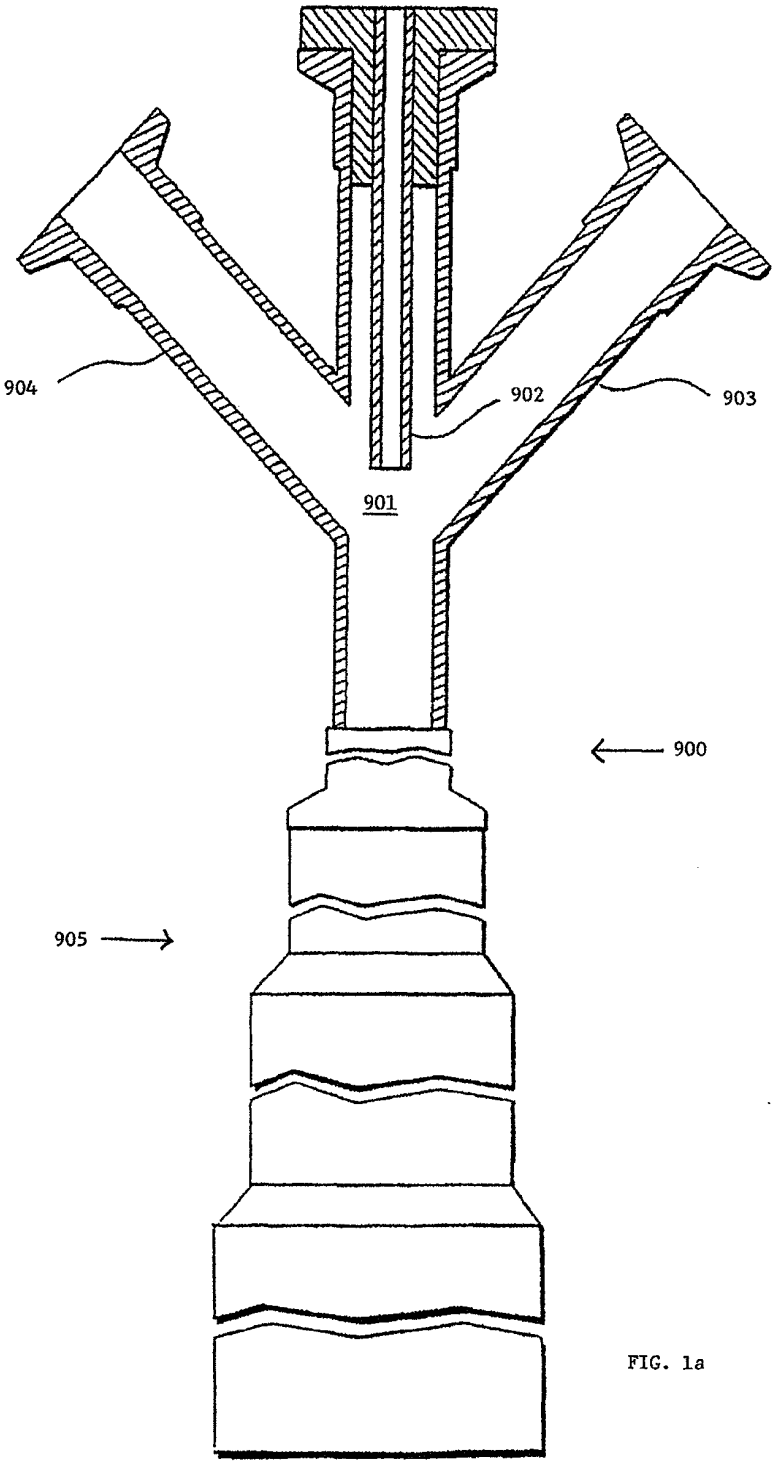
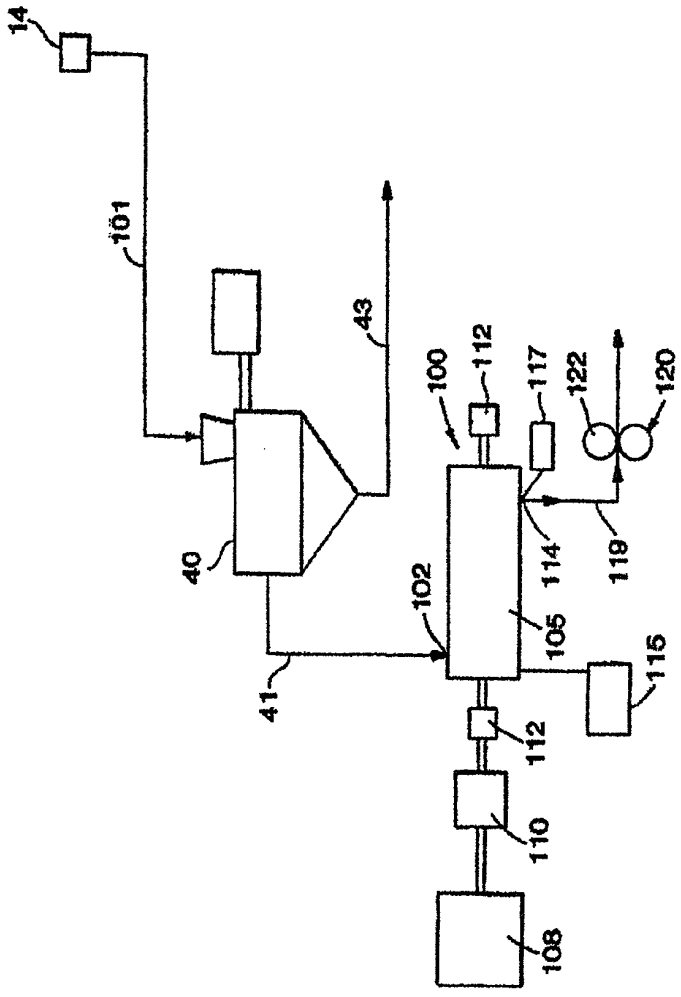


FIG. 1a

FIG. 2


14
101
43
40
41
102
100
112
117
122
120
114
118
105
115
112
110
108

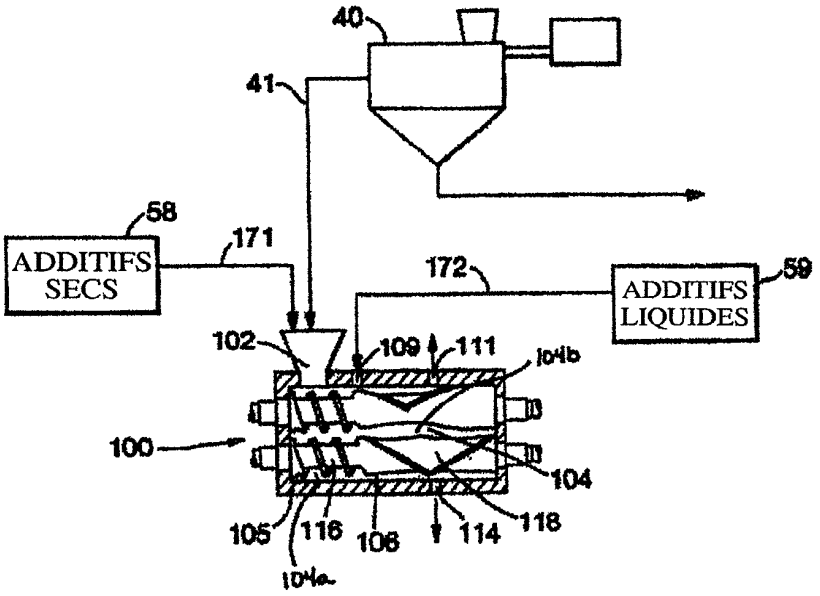

40
41
58
ADDITIFS SECS
171
172
ADDITIFS LIQUIDES
59
102
109
111
104b
100
104
105
116
106
114
118
104a

FIG. 3

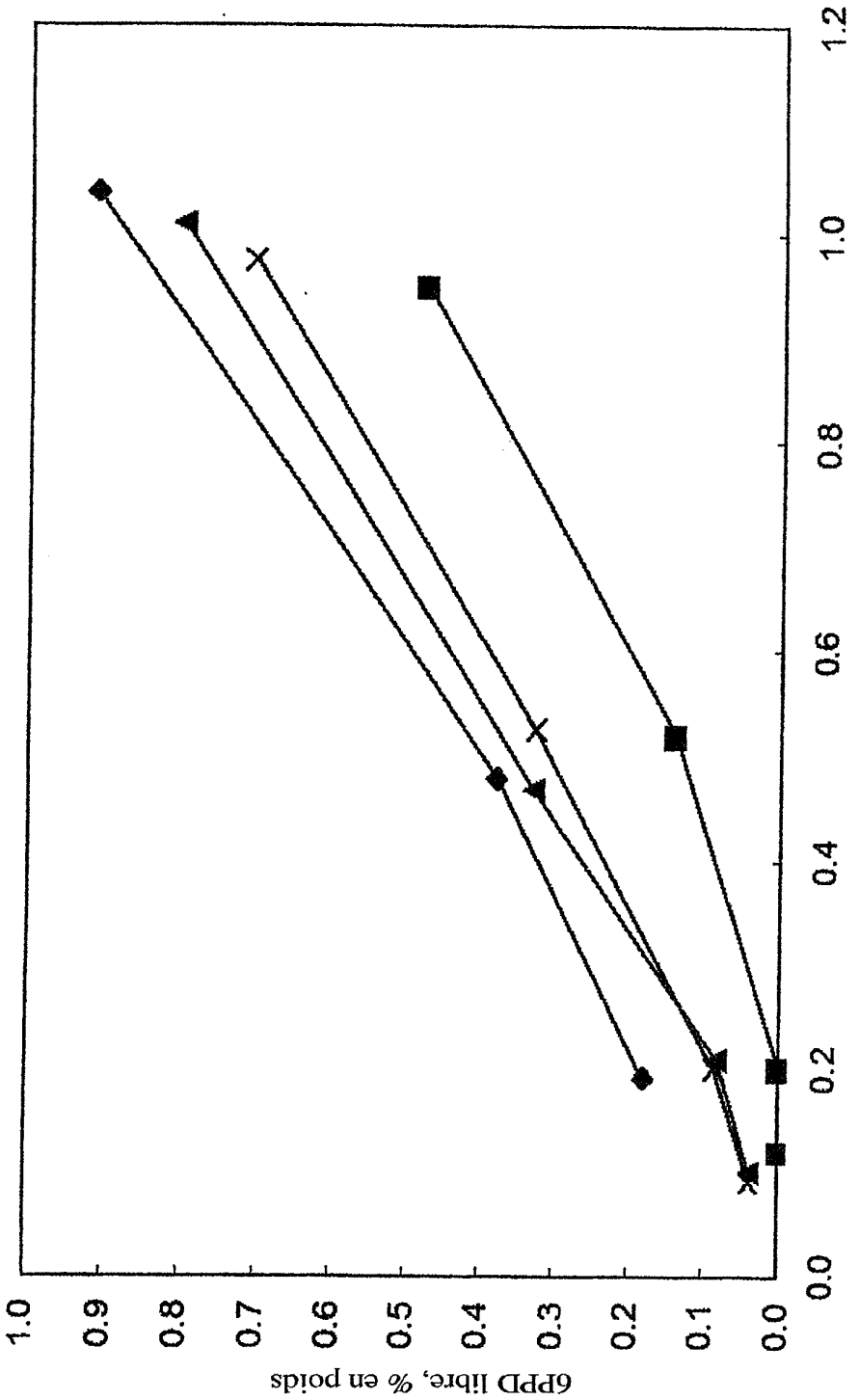

6PPD fibre, % en poids
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
6PPD total, % en poids

FIG. 4

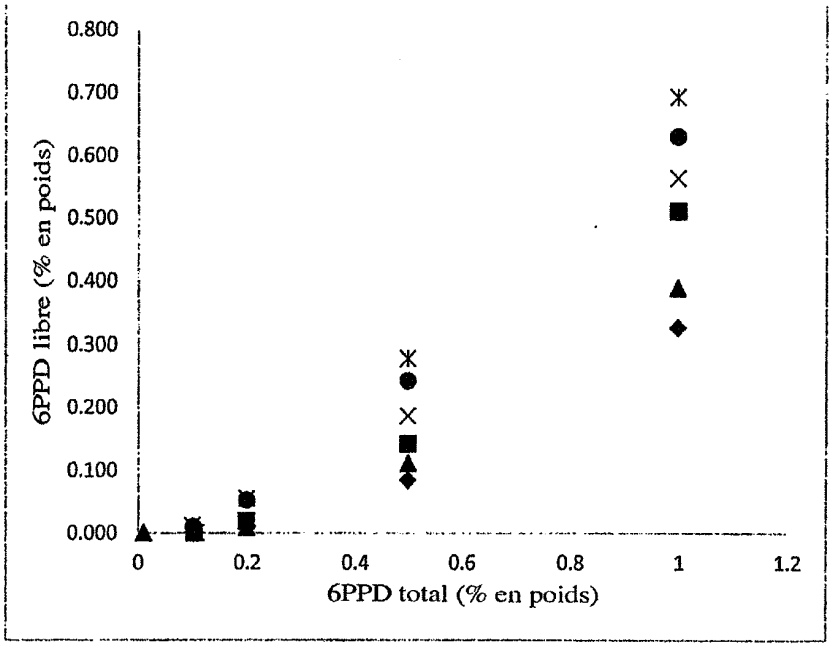

0.800
0.700
0.600
0.500
0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
6PPD libre (% en poids)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
6PPD total (% en poids)

FIG. 5