



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК  
C08K 3/04 (2006.01)  
C08J 3/05 (2006.01)  
C08J 3/22 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01)  
C08L 21/02 (2006.01)  
C08L 7/02 (2006.01)  
C08L 9/10 (2006.01)

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2018105498, 13.07.2016

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

15.07.2015 US 62/192,891;

12.02.2016 US 62/294,599

(43) Дата публикации заявки: 15.08.2019 Бюл. № 23

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 15.02.2018

(86) Заявка РСТ:

US 2016/042102 (13.07.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:

WO 2017/011561 (19.01.2017)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спаская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(71) Заявитель(и):

КАБОТ КОРПОРЕЙШН (US)

(72) Автор(ы):

СЮН, Цзиньчэн (US),  
ГРИН, Мартин К. (US),  
УИЛЛЬЯМС, Уилльям Р. (US),  
ФОМИЧЕВ, Дмитрий (US),  
АДЛЕР, Джеральд Д. (US),  
МАКДОНАЛЬД, Дуэйн Г. (US),  
ГРОШ, Рон (US),  
МОРРИС, Майкл Д. (US)

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНОГО КОМПОЗИТА, АРМИРОВАННОГО  
ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ, И ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ

## (57) Формула изобретения

1. Способ производства кремнийоксидного эластомерного композита, включающий:

(а) обеспечение непрерывного потока под давлением, по меньшей мере, первой текучей среды, содержащей дестабилизированную дисперсию диоксида кремния в форме частиц, имеющую значение дзета-потенциала меньше чем 30 мВ, и имеющей % масс. диоксида кремния от 6 до 35% масс. в пересчете на массу первой текучей среды, где указанный диоксид кремния получен без сушки указанного диоксида кремния до содержания твердых веществ больше чем 40% масс.; и

(b) обеспечение непрерывного потока, по меньшей мере, второй текучей среды, содержащей эластомерный латекс;

(с) обеспечение объемного расхода первой текучей среды относительно объемного расхода второй текучей среды для получения содержания диоксида кремния от 15 до 180 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука в кремнийоксидном эластомерном композите;

(d) объединение потока первой текучей среды и потока второй текучей среды с ударной нагрузкой, обладающей энергией достаточной для распределения диоксида кремния внутри эластомерного латекса, с получением потока твердой, содержащей диоксид кремния непрерывной каучуковой фазы или полутвердой, содержащей диоксид кремния непрерывной каучуковой фазы.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий перед стадией (а):
  - (а) подкисление раствора силиката с получением водной суспензии осажденного диоксида кремния; и
  - (б) фильтрование указанной водной суспензии осажденного диоксида кремния с получением осажденного диоксида кремния в форме фильтровального осадка, который имеет содержание воды от 60 до 90% масс. в пересчете на массу фильтровального осадка.
3. Способ по п. 2, дополнительно включающий механическую обработку указанного фильтровального осадка с понижением агломерации частиц диоксид кремния, вязкости фильтровального осадка или их комбинации.
4. Способ по п. 2, дополнительно включающий регулирование кислотности водной суспензии осажденного диоксида кремния.
5. Способ по п. 1, дополнительно включающий перед стадией (а):
  - (а) подкисление раствора силиката с получением водной суспензии осажденного диоксида кремния, имеющей начальную ионную концентрацию; и
  - (б) регулирование начальной ионной концентрации водной суспензии осажденного диоксида кремния с получением дестабилизированной дисперсии осажденного диоксида кремния, имеющей ионную концентрацию от 10 до 160 мМ.
6. Способ по п. 1, дополнительно включающий перед стадией (а):
  - (а) подкисление раствора силиката с получением водной суспензии осажденного диоксида кремния;
  - (б) без сушки осажденного диоксида кремния доведение водной суспензии осажденного диоксида кремния до содержания твердых веществ от 6 до 35% масс. с получением дестабилизированной дисперсии осажденного диоксида кремния.
7. Способ по п. 1, дополнительно включающий перед стадией (а):
  - (а) подкисление раствора силиката с получением водной суспензии осажденного диоксида кремния;
  - (б) выделение осажденного диоксида кремния без формирования фильтровального осадка.
8. Способ по п. 5, в котором указанное регулирование включает фильтрование указанной водной суспензии осажденного диоксида кремния с получением осажденного диоксида кремния в форме фильтровального осадка, промывку фильтровального осадка водной средой и регулирование содержания твердых веществ и ионной концентрации фильтровального осадка с получением первой текучей среды.
9. Способ по п. 8, дополнительно включающий механическую обработку указанного фильтровального осадка с понижением агломерации частиц диоксида кремния, вязкости фильтровального осадка или их комбинации.
10. Способ по п. 1, дополнительно включающий перед стадией (а):
  - (а) добавление водного раствора силиката к водной суспензии частиц углеродной сажи с получением реакционной смеси;
  - (б) регулирование pH реакционной смеси для осаждения диоксида кремния на частицы углеродной сажи и получения водной суспензии покрытых диоксидом кремния частиц углеродной сажи, имеющих начальную ионную концентрацию; и
  - (с) без сушки реакционной массы до содержания твердых веществ больше чем 40% масс. доведение водной суспензии покрытых диоксидом кремния частиц углеродной сажи до содержания твердых веществ от 6 до 35% масс.
11. Способ по п. 1, в котором указанный диоксид кремния представляет собой покрытую диоксидом кремния углеродную сажу.
12. Способ по п. 10, дополнительно включающий регулирование начальной ионной концентрации водной суспензии осажденного диоксида кремния с получением

дестабилизированной дисперсии покрытых диоксидом кремния частиц углеродной сажи, имеющей ионную концентрацию от 10 до 160 мМ.

13. Способ получения каучукового компаунда, включающий:

(а) проведение способа по п. 1, и

(б) смешение кремнийоксидного эластомерного композита с другими компонентами с получением каучукового компаунда, в котором указанные другие компоненты включают, по меньшей мере, один антиоксидант.

14. Способ по п. 13, в котором, по меньшей мере, один антиоксидант имеет более низкое сродство к диоксиду кремния, чем антиоксидант 6PPD.

15. Способ по п. 14, в котором указанный антиоксидант включает полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин или 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, антиоксидант 6PPD, или их комбинацию.

16. Способ по п. 1, в котором указанный диоксид кремния химически обработан, по меньшей мере, одним силаном.

17. Способ по п. 16, в котором указанный диоксид кремния обработан силаном перед проведением стадии (а).

18. Способ по п. 1, где способ дополнительно включает проведение механической обработки диоксида кремния в форме частиц с получением контролируемого распределения частиц диоксида кремния по размерам перед проведением стадии (а).

19. Способ по п. 18, в котором указанная механическая обработка включает измельчение, перемалывание, перетирание, ударное измельчение или обработку текучей среды с высокой скоростью сдвига, или любую их комбинацию.

20. Способ по п. 1, в котором диоксид кремния представляет собой осажденный диоксид кремния.

21. Способ по п. 1, в котором указанный диоксид кремния имеет площадь поверхности по БЭТ от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г.

22. Способ по п. 1, в котором указанный поток указанной твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, каучуковой фазы образуется за две секунды или меньше после объединения указанных потока первой текучей среды и потока второй текучей среды.

23. Способ по п. 1, в котором указанный поток указанной твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы образуется в течение от 50 до 1500 миллисекунд после объединения указанных потока первой текучей среды и потока второй текучей среды.

24. Способ по п. 1, в котором указанная первая текучая среда на стадии (а) дополнительно содержит, по меньшей мере, одну соль.

25. Способ по п. 1, в котором указанная первая текучая среда на стадии (а) дополнительно содержит, по меньшей мере, одну кислоту.

26. Способ по п. 1, в котором указанная твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза содержит от 40 до 95% масс. воды или водной текучей среды.

27. Способ по п. 1, в котором указанное объединение происходит в реакционной зоне, имеющей объем от 10 до 500 см<sup>3</sup>.

28. Способ по п. 1, в котором относительные объемные расходы находятся при соотношении объемных расходов первой текучей среды ко второй текучей среды от 0,4:1 до 3,2:1.

29. Способ по п. 1, в котором относительные объемные расходы находятся при соотношении объемных расходов первой текучей среды ко второй текучей среды от 0,2:1 до 2,8:1.

30. Способ по п. 1, в котором относительные объемные расходы находятся при соотношении объемных расходов первой текучей среды ко второй текучей среды от 0,4:1 до 3,2:1, и указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния включает, по меньшей мере, одну соль.

31. Способ по п. 1, в котором относительные объемные расходы находятся при соотношении объемного расхода первой текучей среды ко второй текучей среды от 0,2:1 до 2,8:1, и указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния включает, по меньшей мере, одну кислоту.

32. Способ по п. 1, в котором указанный эластомерный латекс содержит основание, указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния содержит, по меньшей мере, одну кислоту и мольное отношение ионов водорода в указанной кислоте в указанной первой текучей среды к указанному основанию во второй текучей среды составляет, по меньшей мере, 1,0.

33. Способ по п. 1, в котором указанный эластомерный латекс содержит основание, указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния содержит, по меньшей мере, одну кислоту и мольное отношение ионов водорода в указанной кислоте в указанной первой текучей среды к указанному основанию в указанной второй текучей среды составляет от 1 до 4,5.

34. Способ по п. 1, в котором указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния содержит, по меньшей мере, одну кислоту, и в котором указанный эластомерный латекс, присутствующий в указанной второй текучей среды, имеет концентрацию аммиака от 0,3 до 0,7% масс. в пересчете на массу эластомерного латекса, и мольное отношение ионов водорода в указанной кислоте в указанной первой текучей среды к аммиаку в указанной второй текучей среды составляет, по меньшей мере, 1:1.

35. Способ по п. 1, в котором указанное содержание диоксида кремния в указанном кремнийоксидном эластомерном композите составляет от 35 до 115 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

36. Способ по п. 1, в котором указанное содержание диоксида кремния в указанном кремнийоксидном эластомерном композите составляет от 40 до 115 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

37. Способ по п. 1, в котором указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния содержит от 10 до 28% масс. диоксида кремния.

38. Способ по п. 1, дополнительно включающий выделение твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы при давлении окружающей среды.

39. Способ по п. 1, в котором указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния включает, по меньшей мере, одну соль, где концентрация ионов соли в указанной дестабилизированной дисперсии составляет от 10 до 160 мМ.

40. Способ по п. 1, в котором указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния включает, по меньшей мере, одну соль, где указанная соль присутствует в указанной дестабилизированной дисперсии в количестве от 0,2 до 2% масс. в пересчете на массу указанной дестабилизированной дисперсии.

41. Способ по п. 1, в котором указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния включает, по меньшей мере, одну кислоту, где указанная кислота присутствует в указанной дестабилизированной дисперсии в количестве от 0,8 до 7,5% масс. в пересчете на массу указанной дестабилизированной дисперсии.

42. Способ по п. 1, в котором указанная дестабилизированная дисперсия диоксида кремния включает, по меньшей мере, одну кислоту, где концентрация кислоты в указанной дестабилизированной дисперсии составляет от 200 до 1000 мМ.

43. Способ по п. 1, в котором стадию (с) проводят с помощью непрерывного потока

первой текучей среды при скорости А и непрерывного потока второй текучей среды при скорости В, и скорость А, по меньшей мере, в 2 раза выше, чем скорость В.

44. Способ по п. 1, в котором стадию (с) проводят в полуограниченной реакционной зоне, и первая текучая среда имеет скорость, достаточную, чтобы вызвать кавитацию в реакционной зоне при объединении со второй рабочей жидкостью.

45. Способ по п. 44, в котором вторая текучая среда имеет скорость, достаточную для создания турбулентного потока.

46. Способ по п. 1, в котором указанная дисперсия диоксида кремния содержит поверхностно-модифицированный диоксид кремния, имеющий фрагменты гидрофобной поверхности.

47. Способ по п. 1, в котором указанная первая текучая среда содержит водную текучую среду.

48. Способ по п. 47, в котором указанная первая текучая среда содержит водную текучую среду, дополнительно включающую, по меньшей мере, одну соль и, по меньшей мере, одну кислоту.

49. Способ по п. 1, в котором углеродная сажа присутствует в указанном кремнийоксидном эластомерном композите в количестве от 10 до 0,1% масс. в пересчете на все частицы, присутствующие в указанном кремнийоксидном эластомерном композите.

50. Способ по п. 1, и указанный способ дополнительно включает дестабилизацию дисперсии диоксида кремния за счет понижения рН дисперсии диоксида кремния с тем, чтобы получить дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, предусмотренную на стадии (а).

51. Способ по п. 1, и указанный способ дополнительно включает дестабилизацию дисперсии диоксида кремния за счет понижения рН дисперсии диоксида кремния до значения рН от 2 до 4 с тем, чтобы получить дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, предусмотренную на стадии (а).

52. Способ по п. 1, в котором указанный диоксид кремния имеет гидрофильную поверхность.

53. Способ по п. 18, в котором распределение частиц диоксида кремния по размерам составляет от 500 нм до 50 мкм.

54. Способ по п. 25, в котором указанная кислота включает уксусную кислоту, муравьиную кислоту, лимонную кислоту, фосфорную кислоту или серную кислоту, или любые их комбинации.

55. Способ по п. 25, в котором указанная кислота имеет молекулярную массу или среднюю молекулярную массу ниже 200.

56. Способ по п. 24, в котором указанная соль содержит, по меньшей мере, одну соль металла группы 1, 2 или 13.

57. Способ по п. 24, в котором указанная соль содержит кальциевую соль, магниевую соль или алюминиевую соль, или их комбинацию.

58. Способ по п. 1, в котором указанный эластомерный латекс представляет собой латекс натурального каучука.

59. Способ по п. 58, в котором указанный латекс натурального каучука находится в форме млечного сока, латексного концентрата, очищенного от осадка латекса, химически модифицированного латекса, ферментативно модифицированного латекса или любой их комбинации.

60. Способ по п. 58, в котором указанный латекс натурального каучука находится в форме латекса эпоксицированного натурального каучука.

61. Способ по п. 58, в котором указанный латекс натурального каучука находится в форме латексного концентрата.

62. Способ по п. 1, дополнительно включающий смешение кремнийоксидного эластомерного композита с дополнительным эластомером с получением эластомерной композитной смеси.
63. Способ получения каучукового компаунда, включающий:
  - (а) проведение способа по п. 1, и
  - (б) смешение кремнийоксидного эластомерного композита с другими компонентами с получением каучукового компаунда, причем указанные другие компоненты включают, по меньшей мере, один антиоксидант, серу, полимер отличный от эластомерного латекса, катализатор, масло для наполнения, смолу, связующий агент, один или более дополнительный(х) эластомерный(х) композит(ов), или армирующий наполнитель, или любые их комбинации.
64. Способ получения каучукового изделия, выбираемого из шин, формованных изделий, креплений, прокладочных материалов, конвейерных лент, уплотняющих материалов или облицовок, включающий:
  - (а) проведение способа по п. 1,
  - (б) компаундирование кремнийоксидного эластомерного композита с другими компонентами с получением компаунда, и
  - (с) вулканизацию компаунда с получением указанного каучукового изделия.
65. Способ по п. 1, дополнительно включающий проведение одной или более стадий последующей обработки после выделения кремнийоксидного эластомерного композита.
66. Способ по п. 65, в котором стадии последующей обработки включают, по меньшей мере, стадию:
  - (а) обезвоживания кремнийоксидного эластомерного композита с получением обезвоженной смеси;
  - (б) смешения или компаундирования обезвоженной смеси с получением компаундированного кремнийоксидного эластомерного композита;
  - (с) перемалывания компаундированного кремнийоксидного эластомерного композита с получением молотого кремнийоксидного эластомерного композита;
  - (d) гранулирования или перемешивания молотого кремнийоксидного эластомерного композита;
  - (е) укладывания в кипы кремнийоксидного эластомерного композита после гранулирования или перемешивания с получением кипованного кремнийоксидного эластомерного композита;
  - (f) экструдирования кремнийоксидного эластомерного композита;
  - (g) каландрования кремнийоксидного эластомерного композита; и/или
  - (h) необязательно разделения на части кипованного кремнийоксидного эластомерного композита и смешения с другими компонентами.
67. Способ по п. 65, в котором стадии последующей обработки включают, по меньшей мере, вальцевание кремнийоксидного эластомерного композита.
68. Способ по п. 65, в котором стадии последующей обработки включают уплотнение твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы для удаления от 1 до 15% масс. водной текучей среды, находящейся в ней.
69. Способ по п. 1, в котором эластомерный латекс вводят в контакт, по меньшей мере, с одним дестабилизирующим агентом, пока дестабилизированную дисперсию диоксида кремния объединяют с эластомерным латексом.
70. Способ по п. 1, дополнительно включающий введение потока твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в контакт, по меньшей мере, с одним дестабилизирующим агентом.
71. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию проведения одного или более следующих действий с твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния,

непрерывной каучуковой фазой:

(а) перенесение твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в емкость или контейнер для хранения;

(б) нагревание твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы для уменьшения содержания воды;

(с) воздействие кислотной ванны на твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу;

(d) механическая обработка твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы для уменьшения содержания воды.

72. Способ по п. 1, в котором указанный кремнийоксидный эластомерный композит представляет собой полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу, и указанный способ дополнительно включает превращение указанной полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу.

73. Способ по п. 72, в котором указанную полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу превращают в указанную твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу путем обработки водной рабочей жидкостью, содержащей, по меньшей мере, одну кислоту, или, по меньшей мере, одну соль, или комбинацию, по меньшей мере, одной кислоты и, по меньшей мере, одной соли.

74. Способ по п. 1, в котором указанная вторая текучая среда содержит смесь двух или более различных эластомерных латексов.

75. Способ по п. 1, в котором указанный способ дополнительно включает обеспечение одной или более дополнительных текучих сред и объединение одной или более дополнительных текучих сред с указанными потоком первой текучей среды и потоком второй текучей среды, где указанные одна или более дополнительных текучих сред содержат одну или более текучих сред эластомерного латекса, и указанные дополнительные текучие среды являются такими же как или отличаются от указанного эластомерного латекса, присутствующего в указанном потоке второй текучей среды.

76. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, каучуковой фазы, полученное способом по п. 1 и содержащее, по меньшей мере, 40 масс. ч. диоксида кремния на 100 масс. ч. каучука, диспергированного в натуральном каучуке и, по меньшей мере, 40% масс. водной текучей среды, и имеющее размер по длине (L), где изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы может быть растянуто, по меньшей мере, до 130% от (L) без разрушения.