

⑤④ METHODE DE FABRICATION D'UN COMPOSITE EN ELASTOMERE REBFORCE AVEC DE  
LA SILICE ET DES DERIVES DE SILICE.

②② Date de dépôt : 13.07.16.

③③ Priorité : 15.07.15 US 62192891;  
12.02.16 US 62294599.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 17.06.22 Bulletin 22/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

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

⑦③ Titulaire(s) : CABOT CORPORATION SN.

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



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

5 **[0002]** De nombreux produits à caractère commercial sont formés de compositions élastomériques dans lesquelles un matériau de renforcement est dispersé dans l'un quelconque parmi différents élastomères synthétiques, caoutchouc naturel ou mélanges d'élastomères. Le noir de carbone et la silice, par exemple, sont largement utilisés comme agents de renforcement dans du caoutchouc naturel et d'autres élastomères. Il est courant de  
10 fabriquer un mélange-maître, autrement dit, un pré-mélange de matériau de renforcement, d'élastomère et de différents additifs facultatifs, comme l'huile de dilution. De nombreux produits à caractère commercial sont formés de telles compositions élastomériques. De tels produits sont, par exemple, des pneus de véhicules dans lesquels différentes compositions élastomériques peuvent être utilisées pour la partie de bande de roulement, les parois  
15 latérales, le parement métallique et la carcasse. D'autres produits sont, par exemple, des bagues de support moteur, des bandes transporteuses, des essuie-glaces, des joints d'étanchéité, des revêtements, des roues, des pare-chocs et similaires.

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

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

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

**[0005]** Par conséquent, il est nécessaire d'améliorer des procédés qui incorporent de la silice dans des composites d'élastomère dans un procédé de mélange-maître par voie humide, comme celui qui utilise la combinaison de deux fluides dans des conditions d'impact à haute énergie continue, de façon à obtenir un composite d'élastomère acceptable comprenant des particules de silice comme seul ou principal agent de renforcement, comme décrit dans les demandes de brevets U.S. n° 62/192.891 et 62/294.599. Aujourd'hui, d'autres améliorations ont été apportées pour intégrer la fabrication de la silice particulaire dans la production de composites d'élastomère dans des procédés de mélange-maître par voie humide, dans lesquels les étapes de séchage de la silice sont supprimées.

**[0006]** La silice précipitée est généralement produite en acidifiant une solution de silicate, ce qui entraîne la polymérisation, la nucléation et la croissance de particules de silice dans un milieu aqueux. Les particules en croissance peuvent entrer en collision, ce qui entraîne leur agrégation qui peut être consolidée par le dépôt ultérieur de silice sur la surface des particules. La taille, la surface et la structure finales des particules sont contrôlées en contrôlant la concentration de silicate, la température, le pH et la teneur en ions métalliques. À la fin du procédé de formation des particules, une bouillie aqueuse de particules est obtenue. Cette bouillie subit une séparation solide-liquide, comprenant généralement la filtration par exemple au moyen d'un filtre-presse, d'un filtre à bande ou d'un filtre sous vide. Les particules filtrées sont ensuite lavées pour éliminer le sel et d'autres substances solubles, puis de nouveau filtrées pour obtenir un gâteau de filtration. Le gâteau de filtration contient généralement entre 60 et 90 % en poids d'eau et entre 10 et 40 % en poids de silice sur la base du poids total du gâteau de filtration. Un procédé de production typique est décrit dans le brevet U.S. n° 7.250.463.

**[0007]** Traditionnellement, le gâteau de filtration humide est séché relativement lentement dans des fours ou des séchoirs rotatifs. La silice produite de cette façon est généralement considérée comme difficile à disperser dans du caoutchouc. Un procédé de séchage alternatif consiste à chauffer rapidement à des températures élevées pendant une courte durée, par exemple dans un séchoir atomiseur. La silice précipitée produite de cette façon présente une bien meilleure dispersibilité dans du caoutchouc. On pense que pendant le séchage traditionnel, une combinaison de forces capillaires élevées exercées par de fines couches d'eau et des réactions chimiques entre des groupes silanol sur des particules

adjacentes produit des agglomérats compacts avec de solides liaisons entre les particules. La réaction chimique la plus importante est la condensation, donnant lieu à des liaisons siloxane. Cette réaction est accélérée par la chaleur et l'élimination de l'eau. Les solides liaisons qui sont formées entre les particules ne peuvent être facilement brisées pendant le mélange du caoutchouc et de ce fait, la dispersion a tendance à être mauvaise. Pendant le procédé de séchage rapide, le temps de résidence des particules à haute température est bien plus court, ce qui laisse moins de temps pour le réagencement ou le compactage des particules et donne lieu à moins de réactions de condensation. Ceci entraîne un nombre inférieur de liaisons ou de contacts forts entre les particules de silice et améliore ainsi la dispersion dans le caoutchouc. En revanche, on ne pense pas que la liaison entre les particules de silice soit complètement éliminée pendant le procédé de séchage rapide, mais seulement réduite par rapport au procédé traditionnel.

**[0008]** Ainsi, il serait très avantageux de développer un procédé permettant d'éviter ou de réduire la quantité de séchage de la silice avant son incorporation dans le caoutchouc (élastomères). Les avantages permettraient non seulement d'obtenir un composite d'élastomère renforcé avec de la silice de bien meilleure qualité, mais également de faire des économies dans l'ensemble des procédés qui utilisent la silice car le temps et le coût de séchage de la silice avant son utilisation peuvent être supprimés ou réduits.

## RÉSUMÉ DE LA PRÉSENTE INVENTION

**[0009]** Selon l'un de ses aspects, la présente invention concerne des procédés pour produire des composites d'élastomère utilisant un procédé de mélange-maître par voie humide qui permet d'utiliser de la silice telle que produite sous forme humide ou de la silice non soumise au séchage avant d'être dispersée dans l'élastomère, et d'obtenir ainsi des composites élastomère-silice recherchés.

**[0010]** Pour obtenir ces avantages entre autres, et conformément aux objectifs de la présente invention, définis et largement décrits dans le présent document, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un composite d'élastomère dans un procédé de mélange-maître par voie humide comprenant, non exclusivement, l'utilisation d'un fluide qui comprend un latex d'élastomère, et l'utilisation d'un fluide supplémentaire qui comprend une dispersion déstabilisée de silice particulaire, la silice ayant été obtenue sans séchage de la silice avec une teneur en eau inférieure à 60 % en poids. Les deux fluides sont combinés dans des conditions de flux continu et à de vitesses sélectionnées. La combinaison est telle que la silice est dispersée dans le latex d'élastomère et, en parallèle (ou presque), le latex d'élastomère passe d'un composite d'élastomère liquide à un composite d'élastomère solide ou semi-solide, comme en une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. Cette transformation peut se produire, par exemple, en environ deux

secondes ou moins, comme en une fraction de seconde, du fait de l'impact du fluide sur l'autre fluide avec une énergie suffisante pour entraîner une distribution uniforme et intime des particules de silice dans l'élastomère. L'utilisation d'une dispersion déstabilisée de silice qui n'est pas séchée au préalable dans ce procédé de mélange-maître permet la formation d'un composite d'élastomère ayant des propriétés recherchées.

**[0011]** La présente invention concerne en outre des composites d'élastomère formés à partir d'un ou plusieurs procédé de la présente invention. La présente invention concerne également des articles qui sont fabriqués à partir du ou des composites d'élastomère selon la présente invention ou qui comprennent ce ou ces derniers.

**[0012]** Il est entendu que la description générale précédente et la description détaillée suivante n'ont qu'un caractère illustratif et explicatif et ne sont pas supposées fournir une explication supplémentaire de la présente invention selon les revendications.

**[0013]** Les dessins joints, qui sont incorporés à cette invention et en constituent une partie, illustrent différents aspects de la présente invention et, conjointement à la description, servent à expliquer les principes de la présente invention.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

**[0014]** Les FIG. 1(a), 1(b) et 1(c) sont des schémas illustrant des appareils de mélange illustratifs qui peuvent être utilisés dans la présente invention et qui ont été utilisés dans certains des exemples.

**[0015]** La FIG. 2 est un schéma fonctionnel de différentes étapes qui peuvent être effectuées pendant la formation du composite d'élastomère selon la présente invention et dans la fabrication des composés de caoutchouc avec de tels composites d'élastomère.

**[0016]** La FIG. 3 est un schéma fonctionnel de différentes étapes facultatives qui peuvent être effectuées pour fournir la silice utilisée dans la formation d'un composite élastomère-silice selon la présente invention.

#### DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE LA PRÉSENTE INVENTION

**[0017]** La présente invention concerne l'introduction sélective et stratégique de silice telle que produite, sous une forme humide ou jamais séchée, dans un latex d'élastomère pendant un procédé de mélange-maître rapide par voie humide intégré, continu ou semi-continu. Des étapes sélectionnées dans le procédé semi-continu peuvent être exécutées sous forme de procédé discontinu. Ce procédé peut être réalisé dans une zone de réaction semi-confinée, comme une chambre de mélange tubulaire ou toute autre chambre de mélange d'un appareil convenant à l'exécution d'un tel procédé sous contrôle des paramètres de débit volumétrique et de vitesse, donnant lieu à des propriétés bénéfiques qui ne seraient

pas obtenues, sauf pour cette utilisation sélective et stratégique de silice. Comme expliqué de façon plus détaillée dans le présent document, par « sélective », la présente invention utilise une dispersion déstabilisée de silice. Et pour l'introduction « stratégique », la présente invention utilise au moins deux fluides séparés, un fluide qui comprend un latex d'élastomère et un autre fluide qui comprend la dispersion déstabilisée de silice particulière. Les deux fluides peuvent être pompés ou transférés dans une zone de réaction, comme une zone de réaction semi-confinée. Les deux fluides peuvent être combinés dans des conditions de flux continu et dans des conditions de débit volumétrique et de vitesse sélectionnées. La combinaison sous pression avec des conditions de vitesse différentielles sélectionnées est suffisamment énergétique pour que la silice puisse être distribuée en deux secondes ou moins, comme en millisecondes, dans le latex d'élastomère, et le latex d'élastomère passe d'une phase liquide à une phase solide, tel qu'un composite élastomère-silice sous la forme d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice.

**[0018]** La présente invention concerne en partie, un procédé de production d'un composite élastomère-silice, consistant essentiellement en, consistant en ou comprenant :

(a) la fourniture d'un flux continu sous pression d'au moins un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice et la fourniture d'un flux continu d'un second fluide comprenant un latex d'élastomère, dans lequel la silice a un % en poids de silice compris d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids sur la base du poids du premier fluide, et dans lequel la silice n'a jamais été séchée au préalable pour avoir une teneur en solides supérieure à 40 % en poids ;

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

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

**[0019]** D'autres détails et/ou options pour les procédés de la présente invention sont décrits ci-dessous.

**[0020]** Utilisé dans le présent document, le terme « silice » fait référence à du dioxyde de silicone particulière ou à une particule enrobée de dioxyde de silicone, et comprend la silice précipitée sous une forme quelconque, comme des granules hautement dispersibles (HDS), des granules non-HDS, des agrégats de silice et des particules de silice ; de la silice

colloïdale ; de la silice fumée ; et toutes combinaisons de ceux-ci. Ce dioxyde de silicone ou ces particules enrobées de dioxyde de silicone peuvent avoir été traités chimiquement pour inclure des groupes fonctionnels liés (fixés (par ex., chimiquement fixés) ou adhésifs (par ex., adsorbés) à la surface de silice. La « silice » comprend toute particule ayant une surface constituée pratiquement de silice ou de silice ayant des groupes fonctionnels liés ou fixés à celle-ci.

**[0021]** Utilisé dans le présent document, le terme « silice humide » ou « silice jamais séchée » signifie que le matériau de silice fourni dans le procédé de mélange-maître par voie humide de la présente invention n'a pas été soumis à une quelconque étape de séchage ou d'élimination d'eau qui augmente la teneur en solides du matériau de silice jusqu'à plus de 40 % en poids, sur la base du poids total du matériau de silice (par ex., une dispersion de silice ou le milieu réactionnel de silice ou le gâteau de filtration de silice). Autrement dit, la silice qui est utilisée dans les procédés de la présente invention a une teneur en eau ou en autre fluide aqueux d'au moins 60 % en poids (sur la base du poids total du matériau de silice) et peut donc être considérée comme une silice humide ou une silice jamais séchée.

**[0022]** Pour les besoins de l'invention et utilisé dans le présent document, le terme « gâteau de filtration » fait référence à un gâteau de silice obtenu par filtration du produit d'une réaction de précipitation de la silice et est considéré comme un produit semi-solide ou une pulpe. Le gâteau de filtration peut être considéré comme un produit non transformé en bouillie. Le gâteau de filtration a une apparence de solide et pas de bouillie. Le gâteau de filtration peut avoir une apparence ou une consistance de lave. Le gâteau de filtration peut avoir et a généralement une teneur en humidité dans laquelle la teneur en eau est généralement inférieure à 90 % sur la base du poids du gâteau de filtration. Si le terme « gâteau de filtration » est utilisé, la formation de ce type de produit n'a pas forcément besoin d'être obtenue par filtration et peut être obtenue par d'autres procédés ou techniques d'élimination de l'humidité, bien que la filtration soit généralement le procédé préféré pour obtenir la consistance d'un gâteau de filtration. Le gâteau de filtration peut avoir une teneur en eau comprise d'environ 60 % en poids à environ 90 % en poids, soit d'environ 65 % en poids à environ 85 % en poids ou d'environ 70 % en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du gâteau de filtration.

**[0023]** Pour les besoins de l'invention et utilisé dans le présent document, le terme « dispersion » fait référence à une suspension stable de particules solides dans un fluide aqueux, dans lequel la charge à la surface des particules empêche l'agglomération des particules et la dispersion est caractérisée par une amplitude de potentiel zêta supérieure ou égale à 30 mV.

**[0024]** Le potentiel zêta est utilisé pour mesurer la stabilité de particules chargées, comme des particules de silice, dispersées dans un fluide. La mesure du potentiel zêta peut avoir une variance de  $\pm 2$  mV, par exemple, et, utilisée dans le présent document, l'amplitude

de potentiel zêta fait référence à la valeur absolue du nombre, par ex., une valeur de potentiel zêta de moins 30 mV a une amplitude supérieure à la valeur de potentiel zêta de moins 10 mV.

**[0025]** Utilisé dans le présent document, le terme « dispersion » fait référence à une suspension de particules solides dans un fluide aqueux, dans laquelle la charge à la surface des particules a été réduite par la présence d'un agent ou par le traitement de particules solides et est caractérisée par une amplitude de potentiel zêta inférieure à 30 mV, ou de préférence un potentiel zêta inférieur à 28 mV ou inférieur à 25 mV. Le fluide aqueux peut être de l'eau, un fluide miscible dans l'eau (par ex., de l'alcool ou un éther), un fluide partiellement miscible dans l'eau ou un mélange de fluides qui contient au moins un fluide miscible dans l'eau ou partiellement miscible dans l'eau.

**[0026]** Utilisé dans le présent document, le terme « bouillie de silice » fait référence à une dispersion de silice dans un fluide aqueux, dans lequel la charge à la surface de la silice empêche l'agglomération de particules et la dispersion est caractérisée par une valeur du potentiel zêta d'au moins 30 mV. Une bouillie ou une dispersion de silice peut être déstabilisée par un traitement avec un ou plusieurs agents suffisants ou par le traitement de la silice, pour réduire la charge à la surface de la silice et la bouillie de silice déstabilisée résultante (ou la dispersion de silice déstabilisée) est caractérisée par une amplitude de potentiel zêta inférieure à 30 mV.

**[0027]** Utilisés dans le présent document, les termes « uniforme » et « uniformément » sont sensés signifier, traditionnellement pour les hommes du métier, que la concentration d'un composant, par exemple un agent de remplissage particulaire, dans toute fraction ou tout pourcentage donné (par ex., 5 %) d'un volume, est la même (par ex., dans les 2 %) que la concentration de ce composant dans le volume total du matériau en question, par ex., un composite ou une dispersion d'élastomère. L'homme du métier sera capable de vérifier l'uniformité statistique du matériau, si nécessaire, au moyen de mesures de la concentration du composant en utilisant plusieurs échantillons prélevés à différents endroits (par exemple, près de la surface ou plus profondément dans la masse).

**[0028]** Utilisé dans le présent document, le terme « composite élastomère-silice » fait référence à un mélange-maître (un pré-mélange de matériau de renforcement, d'élastomère et de divers additifs facultatifs, comme une huile de dilution) de caoutchouc cohérent comprenant une quantité de renforcement (par ex., d'environ 15 phr à environ 180 phr) de silice dispersée. Le composite élastomère-silice peut contenir éventuellement d'autres composants, tels qu'un acide, un sel, un antioxydant, des anti-dégradants, des agents de couplage, des quantités mineures (par ex., 10 % en poids ou moins de masse totale de particules) d'autres particules, d'auxiliaires technologiques et/ou d'huile de dilution, ou toutes combinaisons de ceux-ci.

**[0029]** Utilisé dans le présent document, le terme « phase continue de caoutchouc solide



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

**[0030]** Utilisé dans le présent document, le terme « phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice » correspond à un composite ayant une consistance de pâte, ayant une phase continue de caoutchouc contenant de la silice. Le produit semi-solide a une phase continue de caoutchouc, la silice piégée étant uniformément distribuée dans la phase de caoutchouc. La phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice reste cohérente et expulse l'eau, tout en conservant la teneur en solides, lors du traitement ultérieur dans une ou plusieurs opérations ultérieures sélectionnées pour développer le matériau de type pâte ou gel en une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

**[0031]** Dans le présent document, un matériau « cohérent » est un matériau existant sous une forme pratiquement unitaire qui a été créée par adhésion de nombreuses particules plus petites, comme une masse élastique solide de caoutchouc créée par l'adhésion de nombreuses petites particules de caoutchouc les unes aux autres.

**[0032]** Dans le présent document, un « flux continu » est un flux stable ou constant d'un fluide sans interruption depuis la source d'alimentation (par ex., un réservoir). Mais, il est entendu qu'en cas d'interruptions temporaires (par ex., d'une seconde ou de quelques minutes), le flux serait néanmoins considéré comme un flux continu (par ex., lors d'une permutation de l'alimentation entre différentes zones d'approvisionnement, comme des réservoirs ou similaires, ou de l'interruption de flux pour s'adapter à des procédés unitaires en aval ou la maintenance de l'équipement).

**[0033]** Le composite d'élastomère peut être produit dans un procédé de flux continu comprenant un mélange liquide de latex d'élastomère et une dispersion déstabilisée de silice. Tout dispositif, ou appareil ou système peut être utilisé, dans la mesure où le dispositif, l'appareil ou le système peut être exploité de telle sorte qu'un mélange liquide de latex d'élastomère et une dispersion déstabilisée de silice puissent être combinés dans des conditions de flux continu et dans des conditions contrôlées de débit volumétrique, de pression et de vitesse, y compris, mais non exclusivement, l'appareil illustré à la Figure 1(a), (b) ou (c), ou tout type de buse d'injection ou d'éjecteur, ou tout autre dispositif conçu pour combiner un flux continu d'au moins deux flux de liquide dans des conditions contrôlées de débit volumétrique, de pression et de vitesse et dans une zone de réaction. L'appareil décrit dans les brevets US20110021664, US6048923, WO2011034589, WO2011034587,

US20140316058 et WO2014110499 peut être également utilisé ou adapté pour les procédés du présent document. De même, des éjecteurs et des buses d'injection ou des siphons, tels que des buses d'injection à jet d'eau ou des siphons à jet d'eau, peuvent être utilisés (par ex., ceux commercialisés par Schutte & Koerting, Trevose, PA).

5

**[0034]** L'appareil peut comprendre différents réservoirs d'alimentation, conduites, soupapes, mesureurs et pompes pour contrôler le débit volumétrique, la pression et la vitesse. En outre, comme indiqué à l'entrée (3) sur les figures 1(a), (b) et (c), différents types et tailles de buses ou autres éléments de contrôle de taille d'orifice (3a) peuvent être utilisés pour contrôler la vitesse de la bouillie de silice. La dimension volumétrique de la zone de réaction

10

(13) peut être choisie pour fournir les débits volumétriques souhaités des fluides et du composite d'élastomère. L'entrée (11) alimentant la zone de réaction en latex d'élastomère peut être effilée pour fournir différents débits volumétriques et vitesses. Des dispositifs peuvent comprendre une entrée (11) de diamètre uniforme, sans cône au niveau de l'orifice menant à la zone de réaction.

15

**[0035]** Comme indiqué, l'une des améliorations apportées par la présente invention est la capacité d'utiliser la silice dans le premier fluide dans lequel la silice n'a jamais été séchée jusqu'à avoir une teneur en solides supérieure à 40 % en poids, sur la base du poids du matériau de silice fourni au procédé de mélange-maître par voie humide. Autrement dit, la silice est obtenue en l'absence d'une étape de séchage qui réduirait la teneur en eau ou en humidité jusqu'à moins de 60 % en poids sur la base du poids total du matériau de silice. Avec la présente invention, la capacité à utiliser de la silice sans soumettre la silice à une étape de séchage qui réduit la teneur en eau à un niveau inférieur à 60 % en poids sur la base du poids total du matériau de silice, est importante. Elle permet, par exemple, au procédé de la présente invention d'utiliser de la silice, par exemple de la silice précipitée, qui est encore une silice humide.

20

25

**[0036]** Par exemple, avant de fournir un flux continu sous pression d'au moins un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice sous forme de particules, le procédé de la présente invention peut comprendre des procédés pour former une silice précipitée ou d'autres formes de silice. Les étapes peuvent inclure l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée. L'étape peut en outre comprendre la filtration de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une silice précipitée sous forme d'un gâteau de filtration ayant une teneur en eau comprise d'environ 60 % en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du gâteau de filtration. Cette teneur en eau peut être comprise d'environ 65 % en poids à 90 % en poids, de 70 % en poids à 90 % en poids, ou de 60 % en poids à 80 % en poids et similaire.

30

35

**[0037]** Selon une autre option, avant l'étape (a) du procédé de mélange-maître par

voie humide qui comprend la fourniture d'un flux continu sous pression d'au moins le premier fluide comprenant la silice, le procédé peut inclure l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ayant une concentration ionique initiale, puis éventuellement l'ajustement de cette concentration ionique initiale pour obtenir une teneur en solides comprise d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids sur la base du poids de la bouillie aqueuse. Cette teneur en solides peut être comprise d'environ 10 % en poids à environ 25 % en poids ou d'environ 15 % en poids à environ 20 % en poids. La concentration ionique peut être ajustée par l'ajout d'un acide et/ou d'un sel à la bouillie aqueuse, comme décrit en détail ci-dessous. La bouillie aqueuse de silice précipitée peut être introduite, avec ou sans ajustement de la concentration ionique et éventuellement en l'absence de toute filtration, dans la zone de réaction comme premier fluide.

**[0038]** Selon une autre option, le procédé de la présente invention peut inclure, avant l'étape (a) du procédé de mélange-maître par voie humide de fourniture d'un flux continu sous pression d'au moins un premier fluide contenant la silice, l'étape d'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée, puis, sans sécher la silice précipitée, l'ajustement de la bouillie aqueuse de silice précipitée jusqu'à une teneur en solides comprise d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids sur la base du poids de la bouillie aqueuse. Comme précédemment, cette teneur en solides peut être comprise d'environ 10 % en poids à environ 25 % en poids ou d'environ 15 % en poids à environ 20 % en poids.

**[0039]** Selon une autre option, avant l'étape (a) de mélange-maître par voie humide, le procédé peut inclure l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée, puis la récupération de la silice précipitée en l'absence de formation d'un gâteau de filtration dans laquelle la silice précipitée a une teneur en eau inférieure à 85 % en poids sur la base du poids de la silice précipitée. Comme indiqué précédemment, la silice, par exemple la silice précipitée, peut être utilisée telle que produite, sans aucun séchage en gâteau de filtration préalable (c'est-à-dire avant l'étape (a) du mélange-maître par voie humide) et/ou non formée en gâteau de filtration au préalable. Cette teneur en eau peut être comprise d'environ 84,9 % en poids à environ 60 % en poids, ou d'environ 80 % en poids à environ 60 % en poids ou d'environ 70 % en poids à environ 60 % en poids sur la base du poids de la silice précipitée.

**[0040]** Selon une autre option, le procédé de la présente invention peut comprendre des étapes supplémentaires, avant l'étape (a) du mélange-maître par voie humide, d'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée, puis de filtration de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir de la silice précipitée sous la forme d'un gâteau de filtration, puis de dilution du gâteau de filtration avec une solution aqueuse et de formation d'une bouillie aqueuse qui devient le premier fluide. Dans cette option, la filtration de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir de la silice

précipitée sous la forme d'un gâteau de filtration peut donner lieu à une teneur en eau qui est inférieure à celle souhaitée, et par conséquent la dilution du gâteau de filtration pour augmenter la teneur en eau de la bouillie aqueuse est souhaitable afin d'utiliser cette bouillie aqueuse comme premier fluide dans le procédé de production d'un composite élastomère-silice selon la présente invention. La filtration de la bouillie aqueuse pour former le gâteau de filtration et, éventuellement, le lavage du gâteau de filtration avec un fluide aqueux, peut donner lieu à un gâteau de filtration ayant une teneur en eau comprise, par exemple, entre 80 % en poids à 40 % en poids, comme par exemple d'environ 80 % en poids à 60 % en poids sur la base du poids du gâteau de filtration. Et la dilution de ce gâteau de filtration dans une solution aqueuse peut donner lieu à une teneur en eau de la bouillie aqueuse comprise entre 94 % en poids à environ 65 % en poids sur la base du poids du premier fluide.

**[0041]** Selon une autre option, la présente invention prévoit, avant l'étape (a) du mélange-maître par voie humide, l'utilisation de particules de noir de carbone enrobées de silice dans laquelle le présent procédé comprend l'utilisation d'une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone enrobées de silice qui peuvent être utilisées sans séchage du mélange réactionnel qui contient les particules de noir de carbone enrobées de silice. Avec cette option de la présente invention, les particules de noir de carbone enrobées de silice peuvent être produites pour être essentiellement des particules de noir de carbone enrobées de silice humide et, au lieu de subir l'étape complexe et coûteuse de séchage de ce matériau, elles peuvent être utilisées dans leur état humide dans les procédés de la présente invention. Ainsi, en option, le procédé de la présente invention peut comprendre, avant l'étape (a) du mélange-maître par voie humide, l'ajout d'une solution de silicate aqueuse à une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone pour former un mélange réactionnel et l'ajustement du pH du mélange réactionnel pour que la silice se dépose sur les particules de noir de carbone et la formation d'une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone enrobées de silice. Sans séchage, le mélange réactionnel qui contient les particules de noir de carbone enrobées de silice, l'ajustement de cette bouillie aqueuse contenant les particules de noir de carbone enrobées de silice jusqu'à une teneur en solides comprise d'environ 6 % en poids et environ 35 % en poids sur la base du poids de la bouillie aqueuse, peut être utilisé comme premier fluide dans la présente invention.

**[0042]** Des exemples du type de noir de carbone et des étapes réactionnelles pour former le noir de carbone enrobé de silice peuvent être consultés dans les brevets U.S. n° 6.541.113 et 5.679.728.

**[0043]** Pour les besoins de la présente invention, les différentes options concernant la formation de silice précipitée avant l'étape (a) du mélange-maître par voie humide et l'utilisation de la silice précipitée essentiellement sous une forme d'un état humide, peut comprendre l'acidification d'une solution de silicate (par ex., silicate de sodium ou de

potassium) pour obtenir la bouillie aqueuse de silice précipitée qui peut comprendre un électrolyte tel qu'un sel. La silice précipitée est généralement produite commercialement en combinant une solution aqueuse d'un silicate métallique soluble, par ex., un silicate métallique alcalin tel que le silicate de sodium, et un acide pour que des particules colloïdales se développent dans une solution faiblement alcaline et soient coagulées par des ions métalliques alcalins dans le sel métallique alcalin soluble résultant. Différents acides peuvent être utilisés, notamment les acides minéraux et/ou du dioxyde de carbone. En l'absence de coagulant, la silice n'est pas précipitée à partir d'une solution quel que soit le pH. Le coagulant utilisé pour déclencher la précipitation peut être le sel métallique alcalin soluble produit pendant la formation des particules de silice colloïdales et peut être un électrolyte ajouté, tel qu'un sel inorganique ou organique ou peut être une combinaison des deux. Le dépôt de silice sur des agrégats de silice précédemment précipitée a été appelé le renforcement de la silice précipitée. Il a été découvert qu'en contrôlant les conditions de précipitation de la silice et en utilisant plusieurs étapes de renforcement, des silices ayant des propriétés les rendant particulièrement utiles pour les composites élastomériques de renforcement pouvaient être produites. Il a été suggéré que pendant le séchage de la silice précipitée, le matériau se rétracte ; par conséquent, le diamètre des pores est réduit, la surface est réduite et le volume vide est réduit. Il a été en outre suggéré qu'en renforçant suffisamment la silice avant le séchage, une structure plus ouverte était obtenue après le séchage. Il a été découvert qu'en utilisant du silicate de potassium en remplacement de tout ou partie du silicate de sodium, on pouvait obtenir la production de silice précipitée amorphe renforcée ayant une surface inférieure (Brevet U.S. n° 5.605.950). Si le silicate de sodium est un exemple préféré, il est entendu que tout silicate peut être utilisé et est bien connu dans la technique. Le silicate peut être sous toute forme, notamment, non exclusivement, sous forme de disilicates, de métagélicates ou de silicates métalliques alcalins, comme le silicate de sodium ou le silicate de potassium. Par exemple, lorsque du silicate de sodium est utilisé, les silicates peuvent avoir un rapport de poids entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  compris d'environ 2:1 à environ 4:1 ou entre 3:1 et 3,7:1. L'étape d'acidification peut comprendre l'utilisation d'un ou plusieurs acides, tels que des acides inorganiques forts selon la signification de ce terme dans la technique. Des exemples d'acides sont ou comprennent l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, par ex., de l'acide sulfurique concentré. D'autres exemples comprennent un ou plusieurs acides organiques, tels que, non exclusivement, l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique. Dans ce procédé, un sédiment (par ex., au fond d'une cuve de réaction ou d'un réservoir) est formé. Le sédiment peut comprendre le silicate et au moins un électrolyte. La quantité de silicate présente dans le sédiment peut être soit la quantité totale requise pour la réaction, soit une partie de cette quantité. Le terme « électrolyte » désigne toute espèce ionique ou moléculaire qui se décompose ou se dissocie dans une solution pour former des ions ou des particules chargés. Des exemples

d'électrolytes comprennent des sels, tels que des sels métalliques alcalins ou des sels métalliques alcalino-terreux. Un exemple particulier est le sel du silicate initial et l'acide, par exemple du sulfate de sodium dans le cas d'une réaction entre un silicate de sodium et de l'acide sulfurique. La concentration de l'électrolyte dans le sédiment initial peut être inférieure à 17 g/l, par exemple inférieure à 14 g/l. La concentration de silice dans le sédiment initial peut être inférieure à 100 g de SiO<sub>2</sub> par litre, par exemple inférieure à 80 g/l ou inférieure à 70 g/l. Lorsque l'acide utilisé pour la neutralisation est en concentration élevée, en particulier supérieure à 70 %, la réaction peut être réalisée en utilisant le sédiment de silicate initial dans lequel la concentration de SiO<sub>2</sub> est inférieure à 80 g/l. La seconde phase du procédé peut comprendre l'ajout d'un autre acide dans le sédiment ayant la composition décrite ci-dessus. L'ajout de cet acide supplémentaire, qui entraîne une baisse corrélée du pH dans le milieu de réaction, peut se poursuivre jusqu'à ce qu'un pH d'au moins environ 7, par exemple entre 7 et 8, soit atteint. Une fois cette valeur atteinte et dans le cas d'un sédiment initial ayant uniquement une partie de la quantité totale de silicate requise, l'acide supplémentaire peut être introduit simultanément avec le reste du silicate. La réaction de précipitation est généralement terminée lorsque la totalité du silicate restant a été ajoutée. L'étape suivante peut consister à permettre au milieu de réaction de mûrir (vieillir) lorsque la précipitation est terminée, par exemple, la maturation du milieu de réaction pendant 5 minutes à 1 heure, ou plus. En option, un autre acide peut être ajouté au milieu de réaction après la précipitation, éventuellement à un stade ultérieur. L'acide peut être généralement ajouté jusqu'à atteindre un pH compris entre 3 et 6,5, par exemple compris entre 4 et 6,5. L'ajout de l'acide permet au pH du produit final de silice d'être ajusté à une valeur particulière souhaitée. La température du milieu de réaction peut être comprise entre 70 °C et 98 °C. La réaction peut être effectuée à température constante comprise entre 80 °C et 95 °C. Éventuellement, la température à la fin de la réaction peut être supérieure à celle du début. Par exemple, la température au début de la réaction peut être comprise entre 70 °C et 95 °C, puis être augmentée jusqu'à une plage comprise entre 80 °C et 98 °C et maintenue à ce niveau jusqu'à la fin de la réaction. Une silice, comme une silice précipitée qui est également parfois appelée pulpe de silice, est obtenue après la réaction. Le produit de réaction qui contient la silice peut être ensuite séparé (par ex., séparation liquide/solide). Une telle séparation peut comprendre une filtration suivie éventuellement d'un lavage. La filtration peut être effectuée par toute technique adaptée, par exemple avec filtre-presse, un filtre à bande ou un filtre rotatif sous vide. La suspension de silice précipitée ainsi recouverte peut être considérée comme un « gâteau de filtration ». La proportion de solides secs dans la suspension à ce stade n'est généralement pas supérieure à 24 % en poids sur la base du poids de la suspension. En option, le gâteau de filtration peut être soumis à une ou plusieurs étapes ou opérations de broyage. Celles-ci peuvent comprendre le transfert du gâteau dans un broyeur colloïdal ou de type à boulets. Un moyen pour réduire la viscosité de la suspension consiste à ajouter de l'aluminium dans celle-ci, en

particulier sous la forme d'aluminate de sodium, au stade de désintégration actuel. Des détails de la formation de silice précipitée en utilisant un acide et du silicate et une étape de filtration sont par exemple décrits dans les brevets U.S. n° 9.068.060, 7.250.463, 7.071.257, 6.013.234, 5.605.950 et 5.403.570.

5

**[0044]** La FIG. 3 illustre un schéma fonctionnel qui présente des options pour préparer la silice qui est utilisée pour inclure ou former le premier fluide (qui est ensuite utilisé, par exemple, dans le procédé illustré à la FIG. 2). Les encadrés entourés de lignes pointillées représentent les étapes facultatives ou le traitement facultatif de la silice. Le(s) procédé illustré(s) à la FIG. 3 peuvent être un procédé discontinu, un procédé continu ou un procédé semi-continu. Différentes options sont illustrées sur le schéma 200. Par exemple, une solution de silicate 201 peut être combinée à un ou plusieurs acides 203 dans un réacteur 205. La silice sous forme de silice précipitée peut être obtenue (récupérée) 206 par exemple dans un réservoir de récupération, un plateau ou une courroie (non illustrés) avec un électrolyte tel qu'un sel. En option, la silice 206 peut être éventuellement soumise à une ou plusieurs étapes de lavage 241 pour éliminer au moins une partie ou la plus grande partie ou la totalité de l'électrolyte, le cas échéant. Avec ou sans l'étape facultative de lavage 241, à ce stade, la silice peut être utilisée selon la flèche/voie 217 comme premier fluide dans la présente application. Comme illustré à la FIG. 3, la silice provenant de l'une quelconque des options peut être soumise à un autre traitement, comme indiqué à l'étape 237. Le traitement supplémentaire de la silice 237 peut comprendre, non exclusivement, une ou plusieurs étapes de dilution (par ex., l'ajout d'eau ou d'un fluide aqueux), de déstabilisation (par ex., l'ajout d'un acide et/ou d'un sel), d'échange ionique (par ex., le remplacement des ions Na et sulfate par, par ex., des ions Ca et nitrate) et/ou de filtration avec ou sans eau. L'agitation et/ou le broyage 231, en option, peut être effectué avant et/ou après l'étape supplémentaire 237 en option. Un nombre quelconque d'étapes de traitement supplémentaires peut être utilisé à ce stade. Comme autre option, la silice (au lieu de la voie 217) peut être soumise à une ou plusieurs des étapes 207, 209, 211 et/ou 225. Par exemple, la silice provenant du réacteur 205 peut éventuellement être lavée 241 et/ou peut être filtrée-pressée (ou soumise à un ou plusieurs procédé/techniques d'élimination de l'eau) 207 et/ou soumise au broyage 209 et/ou orientée vers un réservoir de lavage/dilution 211 (dans lequel de l'eau ou un fluide aqueux 215 peut être introduit pour laver ou diluer la silice) et/ou soumise à un broyage 213. En option, la silice de l'une quelconque des étapes 207, 209, 211 ou 213 peut être utilisée selon la flèche/voie 219, 221, 223 ou 225 illustrée à la FIG. 3. Comme avec la flèche/voie 217, toute flèche/voie 219, 221, 223 ou 225 peut être soumise à un traitement supplémentaire, comme indiqué à l'étape 237 et/ou à l'étape 231. Un ou plusieurs agents de couplage peuvent être ajoutés à la silice à différents stades du schéma fonctionnel 243, 245 et/ou 247, illustrés à la FIG. 3. Comme indiqué, la silice prélevée d'un ou plusieurs de ces

10

15

20

25

30

35

emplacements/alimentations 227 peut être éventuellement agitée et/ou soumise au broyage 231 pour réduire l'agglomération des particules de silice, contrôler la distribution de la taille des particules de silice, fluidifier la bouillie de silice, abaisser la viscosité de la bouillie de silice et/ou obtenir une meilleure dispersion dans le liquide et/ou subir un traitement supplémentaire à l'étape 237 pour, par exemple, déstabiliser la silice dans la bouillie. Comme exemple, la silice éventuellement prélevée sur la voie 217 peut avoir une teneur en solides comprise d'environ 2 % en poids à 40 % en poids. Comme exemple, la silice éventuellement prélevée à l'emplacement 219 peut avoir une teneur en solides comprise d'environ 10 % en poids à 25 % en poids. Comme exemple, la silice éventuellement prélevée à l'emplacement 221 peut avoir une teneur en solides comprise d'environ 10 % en poids à 40 % en poids. Comme exemple, la silice éventuellement prélevée à l'emplacement 223 peut avoir une teneur en solides comprise d'environ 2 % en poids à 30 % en poids. Comme exemple, la silice éventuellement prélevée à l'emplacement 225 peut avoir une teneur en solides comprise d'environ 10 % en poids à 40 % en poids. Si nécessaire, pour l'une quelconque de ces options, l'ajout d'eau ou de fluide aqueux 229 peut être introduit dans l'alimentation de silice 227 pour augmenter la teneur en eau (réduire la teneur en solides) afin de former le premier fluide comprenant d'environ 6 % en poids à 35 % en poids de silice.

**[0045]** Dans le procédé, un fluide qui comprend un latex d'élastomère et un fluide supplémentaire qui comprend une dispersion déstabilisée de silice fournie, par exemple, en un jet sous pression, sont combinés dans des conditions de flux continu et à des débits volumétriques, une pression et des vitesses sélectionnés pour mélanger rapidement et intimement les deux fluides. La combinaison, par exemple dans un espace semi-confiné sous pression, est telle que la silice est distribuée dans le latex d'élastomère et, parallèlement, le latex d'élastomère est transformé, passant d'une phase liquide à une phase solide ou semi-solide, c'est-à-dire qu'une inversion liquide-solide ou une coagulation, du latex se produit, capturant la silice distribuée et l'eau dans le caoutchouc et formant une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice dans un flux continu ou semi-continu hors de la zone de réaction (par ex., par l'ouverture dans la partie inférieure (7) sur les figures 1 (a) – (c)). À ce stade, le produit peut être considéré comme un composite d'élastomère d'une phase continue de caoutchouc contenant des particules de silice, un caoutchouc cohérent contenant de la silice ou un composite élastomère-silice. On pense que les particules de silice doivent d'abord être distribuées dans le latex d'élastomère pour obtenir le produit souhaité, l'inversion de phase liquide-solide intervenant immédiatement après la distribution de la silice. En revanche, avec la vitesse extrêmement rapide et continue de la combinaison des fluides (c'est-à-dire en moins de 2 secondes, en moins de 1 seconde en moins de 0,5 seconde, en moins de 0,25 seconde, en moins de 0,1 seconde ou en quelques millisecondes), et le mélange énergétique et intime de volumes relativement réduits de fluides dans la zone de réaction (par ex., des volumes de fluide de l'ordre de 10 à 500 cm<sup>3</sup>), les



étapes parallèles de distribution des particules de silice et de la transformation de phase liquide-solide du latex d'élastomère peuvent se produire presque simultanément. La « zone de réaction » utilisée dans le présent document représente la zone où le mélange intime se produit, ainsi que la coagulation du mélange. Le mélange se déplace dans la zone de réaction et vers une sortie (7).

**[0046]** Un procédé illustratif pour préparer le composite d'élastomère comprend l'alimentation simultanée d'un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice et d'un second fluide comprenant du latex d'élastomère (par ex., du latex de caoutchouc naturel) liquide vers une zone de réaction. Le premier fluide comprenant la dispersion déstabilisée de silice peut être alimenté à un débit basé sur son volume et le second fluide comprenant le latex d'élastomère peut être alimenté à un débit basé sur son volume (c'est-à-dire, des débits volumétriques). Les débits volumétriques du premier fluide ou du second fluide ou des premier et second fluides peuvent être ajustés ou fournis de façon à obtenir un composite d'élastomère ayant une teneur en silice comprise entre 15 et 180 parties par cent parties en poids de caoutchouc (phr) (par ex., entre 35 et 180 phr, entre 20 phr et 150 phr, entre 25 phr et 125 phr, entre 25 phr et 100 phr, entre 35 et 115 phr ou entre 40 phr et 115 phr ou entre 40 phr et 90 phr et similaire). Le fluide qui contient la dispersion déstabilisée de silice peut être appelé le premier fluide dans certains modes de réalisation de la présente invention. Ce fluide est un fluide séparé du fluide contenant le latex d'élastomère. Chaque fluide peut être introduit par une entrée ou un point d'injection ou par plusieurs entrées ou points d'injection.

**[0047]** Le rapport de débit volumétrique entre le premier fluide (dispersion de silice déstabilisée) et le second fluide (latex liquide) peut être ajusté pour permettre au composite d'élastomère souhaité de se former. Des exemples de tels rapports de débit volumétrique comprennent, non exclusivement, un rapport volumétrique compris entre 0.4:1 (premier fluide par rapport au second fluide) et 3.2:1 ; entre 0.2:1 et 2:1 et similaire. Le rapport de débit volumétrique entre le premier fluide et le second fluide peut être ajusté par tout moyen ou technique. Par exemple, le débit volumétrique du premier ou du second fluide ou des deux fluides peut être ajusté par a) l'augmentation du débit volumétrique, b) la diminution du débit volumétrique et/ou c) l'ajustement des débits des fluides l'un par rapport à l'autre. La pression créée par des contraintes physiques appliquées au flux du premier fluide provoque la formation d'un jet à grande vitesse qui permet à la combinaison de la dispersion déstabilisée de silice avec le latex d'élastomère de se produire rapidement, c'est-à-dire en une fraction de seconde. Comme exemple, la durée pendant laquelle deux fluides sont mélangés et une inversion de phase liquide-solide se produit peut être de l'ordre de quelques millisecondes (par ex., d'environ 50 ms à environ 1 500 ms ou d'environ 100 ms à environ 1 000 ms). Pour une sélection donnée de fluides, si la vitesse du premier fluide est trop lente pour un mélange adéquat des fluides, ou si le temps de résidence est trop court, une phase de caoutchouc

solide et un flux de produit solide risquent de ne pas se développer. Si la durée du procédé est trop longue, une pression de retour peut se développer dans la zone de réaction et le flux continu de matériaux s'arrêter. De même, si la vitesse du premier fluide est trop rapide et si la durée du procédé est trop courte, une phase de caoutchouc solide et un flux de produit solide risquent de ne pas se développer.

**[0048]** Comme décrit précédemment, les débits volumétriques relatifs du premier fluide (bouillie de silice déstabilisée) et du second fluide (latex) peuvent être ajustés et lorsqu'au moins un sel est utilisé comme agent de déstabilisation, il est préférable d'ajuster le rapport de débit volumétrique de la bouillie de silice déstabilisée par rapport au latex d'élastomère de façon à ce qu'il soit compris entre 0.4:1 et 3.2:1. D'autres rapports de débit peuvent être utilisés.

**[0049]** Lorsqu'au moins un acide est utilisé comme agent de déstabilisation, il est préférable d'ajuster le rapport de débit volumétrique de la bouillie de silice par rapport au latex d'élastomère de façon à ce qu'il soit compris entre 0.2:1 et 2:1. D'autres rapports de débit peuvent être utilisés.

**[0050]** Le latex d'élastomère peut contenir au moins une base (comme de l'ammoniac), et la dispersion déstabilisée de silice peut être obtenue par l'ajout d'au moins un acide, dans lequel le rapport molaire de l'acide dans le premier fluide (silice) et de la base (par ex., l'ammoniac) dans le second fluide (latex) est au moins de 1,0 ou au moins 1,1 ou au moins 1,2, par exemple entre 1 et 2 ou entre 1,5 et 4,5. La base peut être présente en différentes quantités dans le latex d'élastomère, comme, non exclusivement, entre 0,3 % en poids et environ 0,7 % en poids (sur la base du poids total du latex d'élastomère) ou en d'autres quantités inférieures ou supérieures à cette plage.

**[0051]** La dispersion de silice déstabilisée peut être alimentée dans la zone de réaction de préférence sous forme de jet continu à grande vitesse de fluide injecté, par ex., d'environ 6 m/s à environ 250 m/s, ou d'environ 30 m/s à environ 200 m/s, ou d'environ 10 m/s à environ 150 m/s, ou d'environ 6 m/s à environ 200 m/s, et le fluide contenant le latex d'élastomère peut être alimenté à une vitesse relativement plus lente, par ex., d'environ 0,4 m/s à environ 11 m/s, ou d'environ 0,4 m/s à environ 5 m/s, ou d'environ 1,9 m/s à environ 11 m/s, ou d'environ 1 m/s à environ 10 m/s ou d'environ 1 m/s à environ 5 m/s. Les vitesses des fluides sont choisies pour optimiser le mélange entre les fluides et la coagulation rapide du latex d'élastomère. La vitesse du latex d'élastomère alimenté dans la zone de réaction devrait être de préférence suffisamment élevée pour générer un flux turbulent pour optimiser le mélange avec la bouillie de silice déstabilisée. Néanmoins, la vitesse du latex d'élastomère devrait être maintenue suffisamment basse pour que le latex ne coagule pas par cisaillement avant qu'il ne soit bien mélangé avec la bouillie de silice déstabilisée. De plus, la vitesse du latex d'élastomère devrait être maintenue suffisamment basse avant qu'il ne pénètre dans la zone de réaction pour prévenir l'obturation des conduites d'alimentation de latex due à la

coagulation du latex du fait du fort cisaillement. De même, il existe aussi une plage optimisée de la vitesse de la dispersion de silice déstabilisée. En théorie, si la vitesse de la bouillie de silice déstabilisée est trop élevée, l'agglomération des particules induite par le taux de cisaillement pourrait être trop élevée pour permettre un mélange uniforme adéquat entre les

5 [0052] L'épaississement par cisaillement résultant de l'agglomération et de la formation d'un réseau de particules de silice pourrait également réduire la turbulence de la bouillie de silice déstabilisée et affecter de façon négative le mélange entre la silice et le latex. D'autre part, si la vitesse de la bouillie de silice déstabilisée est trop faible, le mélange entre les

10 particules de silice et les particules de latex d'élastomère peut ne pas être suffisant. De préférence, au moins l'un des fluides entrant dans la zone de réaction a un flux turbulent. En général, du fait de la viscosité bien supérieure d'une dispersion de silice déstabilisée typique par rapport à un latex d'élastomère typique, une vitesse bien supérieure de la dispersion de

15 silice déstabilisée est nécessaire pour générer une bonne dynamique de fluide avec le latex d'élastomère et une coagulation rapide du latex. Un tel flux à grande vitesse de la dispersion de silice déstabilisée peut induire une cavitation dans la zone de réaction pour améliorer le mélange rapide des fluides et la distribution des particules de silice dans le latex d'élastomère. La vitesse de la dispersion de silice déstabilisée peut être modifiée en utilisant

20 différents débits volumétriques, ou une différente buse ou un embout différent (ayant un diamètre plus large ou plus étroit) au niveau de l'entrée (3a) qui introduit le premier fluide comprenant une dispersion de silice déstabilisée. En utilisant une buse pour augmenter la vitesse de la dispersion de silice déstabilisée, cette dernière peut être fournie sous pression comprise d'environ 30 psi à environ 3 000 psi, ou d'environ 30 psi à environ 200 psi, ou

25 d'environ 200 psi à environ 3 000 psi, ou d'environ 500 psi à environ 2 000 psi ou une pression relative au moins 2 fois supérieure à la pression appliquée au fluide contenant le latex d'élastomère ou de 2 à 100 fois supérieure. Le second fluide de latex d'élastomère peut être fourni, par exemple, à une pression comprise d'environ 20 psi à environ 30 psi. La pression dans le système d'alimentation du premier fluide peut atteindre environ 500 psi.

30 [0053] Sur la base des variables de production décrites dans la présente invention, comme la vitesse du fluide de bouillie de silice déstabilisée, la vitesse du fluide de latex, les débits relatifs des fluides de bouillie de silice déstabilisée et de latex, la concentration de l'agent déstabilisant, tel qu'un sel et/ou un acide, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, le poids de caoutchouc en pourcentage dans le latex, la concentration en ammoniac dans le latex et/ou le rapport acide/ammoniac (si présent), il est possible de

35 contrôler, d'obtenir et/ou de prévoir la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sur une plage de teneurs en silice souhaitée. Ainsi, le procédé peut être réalisé sur une plage optimisée de variables. Ainsi, a) la vitesse d'un ou des deux fluides, b) le rapport de débit volumétrique entre les fluides, c) la nature déstabilisée

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

**[0054]** Le flux d'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut être sous la forme d'un ou plusieurs « vers » de type corde ou globules plus ou moins élastiques. La phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut être capable d'être étirée entre 130 et 150 % de sa longueur d'origine sans se casser. Dans d'autres cas, une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant la silice peut être sous la forme de matériau de type pâte ou gel visqueux non élastique qui peut développer des propriétés élastiques. Dans chaque cas, la sortie est un solide cohérent s'écoulant, dont la consistance peut être très élastique ou légèrement élastique et visqueuse. La sortie de la zone de réaction peut être un flux sensiblement constant simultanément à l'alimentation en cours des fluides de latex d'élastomère et de dispersion déstabilisée de silice dans la zone de réaction. Les étapes du procédé, comme la préparation des fluides, peuvent être effectuées en opérations continues, semi-continues ou discontinues. La phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice résultante peut être soumise à des étapes de traitement supplémentaires ultérieures, y compris des opérations continues, semi-continues ou discontinues.

**[0055]** La phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice créée dans le procédé contient de l'eau, ou un autre fluide aqueux, et des solutés provenant des fluides d'origine, et, par exemple, peut contenir d'environ 40 % en poids à environ 95 % en poids d'eau ou d'environ 40 % en poids à environ 90 % en poids d'eau, ou d'environ 45 % en poids à environ 90 % en poids d'eau, ou d'environ 50 % en poids à environ 85 % en poids

de teneur en eau, ou d'environ 60 à environ 80 % en poids d'eau, sur la base du poids total du flux du composite élastomère-silice. En option, après la formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice comprenant une telle teneur d'eau, ce produit peut être soumis à des étapes d'assèchement et de mastication et à des étapes de mélangeage pour développer des propriétés de caoutchouc souhaitées et fabriquer des composés de caoutchouc. D'autres détails du procédé et d'autres étapes post-traitement sont décrits ci-dessous et peuvent être utilisés dans un mode de réalisation quelconque de la présente invention.

**[0056]** Une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice peut être convertie en une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice. Ceci peut être effectué en soumettant la phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice à des étapes mécaniques qui retirent l'eau du composite et/ou en laissant le matériau semi-solide reposer pendant une certaine durée (par ex., après la récupération dans la zone de réaction dans un site hors ligne) par exemple, entre 10 minutes et 24 heures ou plus ; et/ou en chauffant la phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice pour retirer la teneur en eau (par ex., à une température comprise d'environ 50°C à environ 200°C) ; et/ou en soumettant le matériau semi-solide à un acide ou à un acide supplémentaire comme dans un bain d'acide, ou à un sel ou un sel supplémentaire, ou à un bain de sel, ou à une combinaison d'acide et de sel, et similaire. Une ou plusieurs ou la totalité de ces étapes peuvent être utilisées. En fait, une ou plusieurs ou toutes ces étapes peuvent être utilisées pour une ou plusieurs étape(s) de traitement supplémentaire(s) même lorsqu'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice est initialement ou ultérieurement récupérée.

**[0057]** Le degré de déstabilisation de la bouillie de silice détermine, au moins en partie, la quantité de silice qui peut être présente dans le composite élastomère-silice (par ex., capturée et distribuée uniformément dans le composite) pour une concentration de silice donnée dans la bouillie de silice et une teneur de caoutchouc sec donnée du latex. À des rapports cibles silice-caoutchouc inférieurs sélectionnés (par ex. entre 15 phr et 45 phr), la concentration d'agent de déstabilisation peut ne pas être suffisamment élevée dans la bouillie de silice et en dernier lieu le mélange silice/latex risque de coaguler rapidement et de former une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. De plus, la sélection de concentrations appropriées de silice et de caoutchouc et les débits de fluide relatifs appropriés, comme décrits dans le présent document, sont des aspects à prendre en compte pour la formation du produit solide ou semi-solide. Par exemple, à des rapports de débit volumétrique relativement faibles entre la bouillie déstabilisée et le latex, la quantité d'agent de déstabilisation dans la bouillie de silice déstabilisée peut ne pas être suffisante pour permettre une coagulation rapide du latex d'élastomère dans la zone de réaction. En général, pour un latex d'élastomère donné, des charges inférieures de silice peuvent être

obtenues en augmentant la déstabilisation de la bouillie de silice et/ou en réduisant le pourcentage en poids de la silice dans la bouillie déstabilisée.

**[0058]** Lorsqu'une dispersion de silice est déstabilisée, les particules de silice ont tendance à flocculer. Lorsqu'une dispersion de silice est trop fortement déstabilisée, la silice peut « tomber » de la solution et devenir inadaptée dans l'utilisation des modes de réalisation préférés.

**[0059]** Lorsque la déstabilisation se produit, les charges de surface sur la silice ne sont en général pas complètement éliminées. En revanche, parfois, lorsque la particule de silice, ou la dispersion de silice, est traitée pour être déstabilisée, le point isoélectrique (IEP) peut passer d'un potentiel zêta négatif vers une valeur de potentiel zêta positive. En général, pour la silice, la charge nette à la surface des particules de silice est réduite et l'amplitude du potentiel zêta est réduite pendant la déstabilisation.

**[0060]** Pour des rapports silice-caoutchouc plus élevés dans le composite élastomère-silice, on peut sélectionner des concentrations de silice plus élevées dans la bouillie déstabilisée et/ou un rapport de débit volumétrique plus élevé entre le fluide de silice et le fluide de latex. Une fois que la bouillie de silice est déstabilisée et initialement combinée avec le fluide de latex, si le mélange ne coagule pas, le rapport de débit volumétrique entre le premier fluide et le second fluide peut être ajusté, par exemple en diminuant le débit volumétrique de latex, ce qui permet d'obtenir efficacement un rapport silice-caoutchouc plus élevé dans le composite d'élastomère. Dans l'étape d'ajustement de la quantité de latex présente, la quantité de latex est, ou devient, une quantité qui ne provoque pas de dilution excessive de la concentration d'agent de déstabilisation dans le mélange global, de telle sorte que le produit souhaité puisse être formé pendant le temps de résidence dans la zone de réaction. Pour obtenir un rapport silice-caoutchouc souhaité dans la composition d'élastomère, différentes options sont disponibles. En option, le niveau de déstabilisation de la bouillie de silice peut être augmenté, par exemple en réduisant l'amplitude du potentiel zêta de la bouillie de silice déstabilisée (par ex., en ajoutant plus de sel et/ou d'acide). Ou, éventuellement, la concentration de silice dans la bouillie de silice déstabilisée peut être ajustée, par exemple, en réduisant ou en augmentant la concentration de silice dans la bouillie de silice déstabilisée. Ou, éventuellement, un latex ayant une teneur plus élevée en caoutchouc peut être utilisé ou un latex peut être dilué à une teneur inférieure en caoutchouc, ou le débit relatif du latex peut être augmenté. Ou, éventuellement, le débit et la taille d'orifice (chacun pouvant contrôler ou affecter la vitesse du ou des fluides) ou l'orientation relative des deux débits de fluide peuvent être modifiés pour raccourcir ou rallonger le temps de résidence des fluides combinés dans la zone de réaction et/ou modifier la quantité et le type de turbulence au point d'impact du premier fluide avec le second fluide. Une, deux ou plusieurs de ces options peuvent être utilisées pour ajuster les paramètres du procédé et obtenir un rapport silice-caoutchouc cible ou souhaité dans le composite d'élastomère.

**[0061]** La quantité ou le niveau de déstabilisation de la bouillie de silice est un facteur majeur dans la détermination du rapport silice-caoutchouc pouvant être obtenu dans le composite élastomère-silice. Un agent de déstabilisation utilisé pour déstabiliser la silice dans la bouillie peut jouer un rôle dans l'accélération de la coagulation des particules de latex d'élastomère lorsque la bouillie de silice déstabilisée est mélangée au latex d'élastomère dans la zone de réaction. En théorie, le taux de coagulation du latex dans la zone de réaction peut dépendre de la concentration de l'agent de déstabilisation dans les fluides combinés. Il a été observé qu'en exécutant le procédé pour produire un composite élastomère-silice sous différentes conditions, on peut déterminer une concentration de seuil d'un agent de déstabilisation présent dans le mélange combiné de fluides au moment du mélange qui est efficace pour produire une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. Un exemple de sélection et d'ajustement des conditions du procédé pour obtenir la concentration de seuil permettant d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice est décrit dans les exemples ci-dessous. Si la concentration de seuil pour une sélection et une composition données de fluides, de débits volumétriques et de vitesses n'est pas atteinte ou dépassée, une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice solide n'est généralement pas produite.

**[0062]** La quantité minimale de déstabilisation de la bouillie de silice est indiquée par une amplitude du potentiel zêta inférieure à 30 mV (par ex., avec des potentiels zêta compris de -29,9 mV à environ 29,9 mV, d'environ -28 mV à environ 20 mV, d'environ -27 mV à environ 10 mV, d'environ -27 mV à environ 0 mV, d'environ -25 mV à environ 0 mV, d'environ -20 mV à environ 0 mV, d'environ -15 mV à environ 0 mV, d'environ -10 mV à environ 0 mV et similaire). Si la bouillie de silice a été déstabilisée jusqu'à atteindre cette plage de potentiel zêta, la silice dans la bouillie déstabilisée peut être incorporée dans une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice lorsqu'elle est combinée avec le latex d'élastomère.

**[0063]** S'il peut être souhaitable de déstabiliser le latex avant de le combiner avec la bouillie de silice, dans des conditions de cisaillement telles que celles présentes pendant un pompage continu du latex dans la zone de réaction, il est difficile de déstabiliser le fluide de latex au préalable sans provoquer de coagulation prématurée du latex. En revanche, l'agent de déstabilisation utilisé dans la bouillie de silice déstabilisée peut être présent dans une quantité plus élevée pour améliorer la déstabilisation du latex et/ou atténuer la dilution de l'agent une fois la bouillie de silice déstabilisée et le fluide de latex combinés. Dans une autre option, à des concentrations de silice particulièrement élevées (par ex., >25 % en poids de silice dans la bouillie de silice), une certaine quantité d'agent de déstabilisation peut être ajoutée séparément au mélange de bouillie de silice déstabilisée et de latex d'élastomère dans la zone de réaction pour améliorer la coagulation du latex.

**[0064]** Sans souhaiter se rallier à une quelconque théorie, le procédé de production

d'un composite élastomère-silice formerait des réseaux cohérents interpénétrés des particules de caoutchouc et d'agrégats de silice en environ deux secondes ou moins, comme en une fraction de seconde, lorsque les deux fluides se combinent et que l'inversion de phase a lieu, ce qui produit un matériau solide ou semi-solide comprenant ces réseaux avec de l'eau encapsulée. Une telle formation rapide de réseau permet la production continue d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. En théorie, l'agglomération des particules de silice induite par le cisaillement lors du passage de la bouillie de silice déstabilisée par la buse d'entrée pour être combinée avec le latex d'élastomère, pourrait être utile pour créer un agencement de particules unique et uniforme dans des mélanges-maîtres de caoutchouc et capturer des particules de silice dans le caoutchouc par l'hétéro-coagulation entre les particules de silice et de caoutchouc. Selon une autre théorie, en l'absence d'un réseau interpénétré, il ne pourrait pas y avoir de composite d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant des particules de silice dispersées, sous la forme d'un ver, ou de morceaux solides, par exemple, qui encapsule entre 40 et 95 % en poids d'eau et retient la totalité ou la plus grande partie de la silice dans des procédé d'assèchement ultérieurs, notamment le pressage et le travail mécanique à haute énergie.

**[0065]** En théorie, la formation d'un réseau de silice est due, au moins en partie, à l'agglomération des particules de silice induite par le cisaillement lorsque la bouillie de silice déstabilisée passe par une buse sous pression (3a) à grande vitesse par la première entrée (3) dans la zone de réaction (13), comme illustré à la figure 1. Ce procédé est facilité par la réduction de la stabilité de la silice dans la bouillie déstabilisée lorsque la bouillie de silice a été déstabilisée (par ex., en traitant la bouillie de silice avec un sel ou un acide ou les deux).

**[0066]** En théorie, l'inversion de phase liquide-solide du latex peut résulter de différents facteurs, notamment la coagulation induite par le cisaillement à partir du mélange avec le jet à grande vitesse de bouillie de silice déstabilisée, l'interaction de la surface de la silice avec les composants du latex, la coagulation ionique ou chimique due au contact avec la bouillie de silice contenant l'agent de déstabilisation et la combinaison de ces facteurs. Afin de former un matériau composite comprenant le réseau de silice et le réseau de caoutchouc interpénétrés, les vitesses de formation de chaque réseau, ainsi que la vitesse du mélange, doivent être équilibrées. Par exemple, pour des bouillies de silice très déstabilisées ayant une concentration élevée en sel dans la bouillie, l'agglomération et la formation du réseau de particules de silice se produisent rapidement dans des conditions de cisaillement. Dans ce cas, les débits volumétriques et les vitesses sont réglées pour que le latex ait une vitesse rapide de coagulation pour la formation des réseaux silice/caoutchouc interpénétrés. Les vitesses de formation sont plus lentes avec des bouillies de silice plus légèrement déstabilisées.

**[0067]** Un procédé donné à titre d'exemple pour produire un composite élastomère-



silice comprend un flux continu d'un fluide qui contient au moins un latex d'élastomère (parfois appelé le second fluide) par l'entrée 11 (Figure 1 (a), (b) et/ou (c)), dans une zone de réaction 13 à un débit volumétrique compris d'environ 20 l/h à environ 1 900 l/h. Le procédé comprend en outre l'introduction d'un flux continu d'un autre fluide contenant une dispersion déstabilisée de silice par l'entrée 3 (parfois appelé le premier fluide) sous pression qui peut être obtenue au moyen d'embouts de buse (sur la figure 1 en 3a) à un débit volumétrique compris entre 30 l/h et 1 700 l/h. L'état déstabilisé de la dispersion de silice et l'impact des deux flux de fluide (introduits par les entrées 3 et 11) sous des conditions de haute énergie créées par l'introduction du premier fluide sous forme d'un jet à grande vitesse (par ex., d'environ 6 m/s à environ 250 m/s) qui percute le flux de latex à vitesse plus lente (par ex., entre 0,4 et 11 m/s) entrant dans la zone de réaction à un angle approximativement perpendiculaire au jet à grande vitesse du premier fluide est efficace pour mélanger intimement la silice avec le flux de latex, ce qui favorise une distribution uniforme de la silice dans le flux de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice depuis la sortie de la zone de réaction.

**[0068]** En option, le latex d'élastomère introduit, par exemple, par l'entrée 11 peut être un mélange de deux ou latex synthétiques ou plus, comme un mélange de deux latex synthétiques ou plus. En option, les dispositifs des figures 1(a), (b) et/ou (c) peuvent être modifiés pour avoir une ou plusieurs entrées supplémentaires de façon à introduire d'autres composants dans la zone de réaction, comme un ou plusieurs latex supplémentaires. Par exemple, sur la figure 1(c), l'entrée 14 peut être utilisée pour introduire un autre latex en plus de l'utilisation de l'entrée 11. La ou les entrées supplémentaires peuvent être séquentielles les unes par rapport aux autres, ou adjacentes les unes aux autres ou définies selon toute orientation tant que le matériau (par ex., le latex) étant introduit par la ou les entrées a suffisamment de temps pour se disperser ou être incorporé dans le flux résultant. Dans le brevet WO 2011/034587, les figures 1, 2A et 2B donnent des exemples d'entrées supplémentaires et de leurs orientations qui peuvent être adoptés pour être utilisés dans des modes de réalisation de la présente invention. Selon un exemple particulier, une entrée peut introduire un flux qui comprend du latex de caoutchouc naturel et une entrée supplémentaire peut introduire un latex d'élastomère synthétique et ces flux de latex sont combinés avec le flux de la dispersion déstabilisée de silice pour créer le flux d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. Lorsque plusieurs entrées sont utilisées pour l'introduction du latex d'élastomère, les débits peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

**[0069]** La figure 2 décrit un exemple, en utilisant un schéma fonctionnel de différentes étapes pouvant se produire pour la formation du composite d'élastomère. Comme illustré à la figure 2, la dispersion déstabilisée de silice (premier fluide) 100 est introduite dans la zone de réaction 103 et le fluide contenant le latex d'élastomère (second fluide) 105 est introduit également dans la zone de réaction 103. En option, un flux de phase continue de caoutchouc

solide ou semi-solide contenant de la silice sort de la zone de réaction 103 et peut éventuellement entrer dans une zone de retenue 116 (par ex., un réservoir de retenue avec ou sans l'ajout d'une solution de sel ou d'acide pour renforcer encore la coagulation du caoutchouc et la formation de réseaux de silice/caoutchouc) ; et peut éventuellement entrer, directement ou après détournement vers une zone de retenue 116, une zone d'assèchement 105 ; peut éventuellement entrer dans un mélangeur/dispositif de mélangeage continu 107 ; peut éventuellement pénétrer dans un broyeur (par ex., un broyeur ouvert, également appelé broyeur à rouleaux) 109 ; peut être soumis à un broyage supplémentaire 111 (conditions identiques ou différentes du broyeur 109) (comme une entrée d'énergie identique ou différente) ; peut être soumis à un mélange facultatif par un mélangeur 115 et/ou peut être granulé en utilisant un granulateur 117 et peut être ensuite éventuellement pressé, en utilisant une presse 119 et peut éventuellement être décomposé en utilisant un mélangeur supplémentaire 121.

**[0070]** En ce qui concerne la silice, un ou plusieurs types de silice, ou toute combinaison de silices, peuvent être utilisés dans un mode de réalisation quelconque de la présente invention. La silice convenant au renforcement de composites d'élastomère peut être caractérisée par une zone de surface (BET) comprise d'environ 20 m<sup>2</sup>/g à environ 450 m<sup>2</sup>/g ; d'environ 30 m<sup>2</sup>/g à environ 450 m<sup>2</sup>/g ; d'environ 30 m<sup>2</sup>/g à environ 400 m<sup>2</sup>/g ; ou d'environ 60 m<sup>2</sup>/g à environ 250 m<sup>2</sup>/g ; et pour des bandes de roulement de pneumatique de poids lourds, une zone de surface BET comprise d'environ 60 m<sup>2</sup>/g à environ 250 m<sup>2</sup>/g ou par exemple d'environ 80 m<sup>2</sup>/g à environ 200 m<sup>2</sup>/g. De la silice précipitée hautement dispersible peut être utilisée comme agent de remplissage dans les présents procédés. On appelle silice précipitée hautement dispersible (HDS) toute silice ayant une capacité importante à se désagglomérer et à se disperser dans une matrice élastomérique. De telles déterminations peuvent être observées de manière connue au microscope électronique ou optique sur des sections fines de composite d'élastomère. Des exemples de HDS de qualité commerciale comprennent : silice Perkasil® GT 3000GRAN de WR Grace & Co, silice Ultrasil® 7000 de Evonik Industries, silice de Zeosil® 1165 MP et 1115 MP de Solvay S.A., silice Hi-Sil® EZ 160G de PPG Industries, Inc. et silice Zeopol® 8741 ou 8745 de JM Huber Corporation. Une silice précipitée conventionnelle non HDS peut être également utilisée. Des exemples de silice précipitée conventionnelle de qualité commerciale comprennent : silice Perkasil® KS 408 de WR Grace & Co, silice Zeosil® 175GR de Solvay S.A., silice Ultrasil® VN3 de Evonik Industries, silice Hi-Sil® 243 de PPG Industries, Inc. et silice Hubersil® 161 de JM Huber Corporation. De la silice précipitée hydrophobe avec des agents de couplage silane fixés à la surface peut être également utilisée. Des exemples de silice précipitée hydrophobe de qualité commerciale comprennent : silice Agilon® 400, 454 ou 458 de PPG Industries, Inc. et silices Coupsil de Evonik Industries, par exemple silice Coupsil 6109.

**[0071]** En général, la silice (par ex., des particules de silice) a une teneur en silice 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 d'au moins 100 % en poids ou de 100 % en poids ou comprise d'environ 20 % en poids et environ 100 % en poids sur la base du poids total de particule. L'une quelconque de ces silices peut être chimiquement fonctionnalisée de façon à avoir des groupes chimiques fixés ou adsorbés, comme des groupes organiques fixés ou adsorbés. Toute combinaison de silice(s) peut être utilisée. La silice qui forme la bouillie de silice et/ou la bouillie de silice déstabilisée peut être en partie ou entièrement une silice ayant une surface hydrophobe, qui peut être une silice qui est hydrophobe ou une silice qui devient hydrophobe en rendant la surface de la silice hydrophobe par traitement (par ex., traitement chimique). La surface hydrophobe peut être obtenue par modification chimique de la particule de silice avec des silanes qui confèrent un caractère hydrophobe sans groupes ioniques, par ex., du bis-triéthoxysilylpropyltétrasulfide. Une telle réaction de surface sur la silice peut être réalisée dans une étape séparée du procédé avant la dispersion ou réalisée sur place dans une dispersion de silice. La réaction de surface réduit la densité de silanol à la surface de la silice, réduisant ainsi la densité de charge ionique de la particule de silice dans la bouillie. Des particules de silice ayant reçu un traitement de surface hydrophobe pouvant être utilisées dans des dispersions peuvent être obtenues à partir de sources commerciales, comme la silice Agilon® 454 et la silice Agilon® 400 de PPG Industries. Des dispersions de silice et des dispersions de silice déstabilisée peuvent être fabriquées en utilisant des particules de silice ayant une faible densité de silanol en surface. Une telle silice peut être obtenue par déshydroxylation à des températures supérieures à 150 °C par le biais, par exemple, d'un procédé de calcination.

**[0072]** En outre, la bouillie de silice et/ou la bouillie de silice déstabilisée peut contenir, éventuellement, une quantité mineure (10 % en poids ou moins, sur la base d'un poids total du matériau particulaire) de toute particule non silice, comme du noir de carbone ou de l'oxyde de zinc ou du carbonate de calcium, ou d'autres matériaux particuliers utiles dans des compositions de caoutchouc (par ex., 95 % en poids de silice précipitée et 5 % en poids de noir de carbone). Toute qualité de renforcement ou de non-renforcement du noir de carbone peut être sélectionnée pour obtenir la propriété souhaitée dans la composition de caoutchouc finale.

**[0073]** La silice peut être dispersée dans un fluide aqueux selon toute technique connue de l'homme du métier. Une dispersion de silice particulaire peut être soumise à un traitement mécanique, par exemple, pour réduire la taille des particules. Cette opération peut être effectuée avant ou pendant ou après la déstabilisation de la dispersion et peut contribuer de façon mineure ou majeure à la déstabilisation de la dispersion. Le traitement mécanique peut comprendre ou inclure le concassage, le broyage, la pulvérisation, la brisure ou le

traitement à fort cisaillement ou toutes combinaisons de ceux-ci.

**[0074]** Par exemple, une bouillie de silice peut être fabriquée en dispersant de la silice dans un fluide au moyen d'un procédé de concassage. Un tel procédé de concassage réduit la taille de la plupart des agglomérats de silice (par ex., plus de 80 % en volume) dans le fluide jusqu'à moins de 10 microns, et de préférence moins de 1 micron, la plage de taille typique des particules colloïdales. Le fluide peut être de l'eau, un fluide aqueux ou un fluide polaire non aqueux. La bouillie, par exemple, peut comprendre d'environ 6 % à environ 35 % en poids de particules contenant de la silice, sur la base du poids de la bouillie. La taille des particules de silice peut être déterminée en utilisant une technique de diffusion de la lumière. Une telle bouillie, lorsqu'elle est faite dans de l'eau en utilisant des particules de silice ayant une faible teneur résiduelle en sel à un pH compris entre 6 et 8, a généralement une amplitude de potentiel zêta supérieure ou égale à 30 mV et présente une bonne stabilité contre l'agrégation, la gélification et la sédimentation dans un réservoir de stockage avec une agitation faible (par ex., une vitesse d'agitation inférieure à 60 tr/min). Comme des particules de silice bien concassées sont généralement stables dans de l'eau à un pH d'environ 7 en raison des charges négatives élevées sur la silice, un cisaillement très élevé est généralement nécessaire pour surmonter la barrière d'énergie répulsive entre des particules pour induire l'agglomération de particules.

**[0075]** Dans un procédé illustratif utilisant de la silice, comme des granules HDS, la silice peut être combinée avec de l'eau et le mélange résultant passe dans un broyeur colloïdal, un concasseur à conduite ou similaire pour former un fluide de dispersion. Ce fluide passe ensuite dans un homogénéisateur qui disperse plus finement l'agent de remplissage dans le liquide transporteur pour former la bouillie. Des exemples d'homogénéisateurs comprennent, non exclusivement, le système Microfluidizer® commercialisé par Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA). Les homogénéisateurs tels que les modèles MS18, MS45 et MC120, et des homogénéisateurs en série commercialisés par APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA) sont également adaptés. D'autres homogénéisateurs adaptés sont commercialisés et sauront être reconnus par les hommes du métier en s'appuyant sur les avants de la présente invention. La pression opérationnelle optimale dans un homogénéisateur peut dépendre de l'appareil utilisé, du type de silice et/ou de la teneur en silice. Par exemple, un homogénéisateur peut être utilisé à une pression comprise d'environ 10 psi à environ 5 000 psi ou plus, par exemple, d'environ 10 psi à environ 1 000 psi, d'environ 1 000 psi à environ 1 700 psi, d'environ 1 700 psi à environ 2 200 psi, d'environ 2 200 psi à environ 2 700 psi, d'environ 2 700 psi à environ 3 300 psi, d'environ 3 300 psi à environ 3 800 psi, d'environ 3 800 psi à environ 4 300 psi, ou d'environ 4 300 psi à environ 5 000 psi. Comme indiqué précédemment, la dispersion de silice particulière est déstabilisée avant l'exécution du procédé de mélange-maître et la dispersion peut être déstabilisée en suivant l'une des techniques mentionnées dans la présente

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

**[0076]** Selon le procédé de mélange-maître par voie humide utilisé, une concentration élevée de silice dans la bouillie peut être utilisée pour réduire la tâche d'élimination de l'excès d'eau ou d'un autre transporteur. Pour la dispersion déstabilisée des particules de silice, le liquide utilisé peut être de l'eau ou un fluide aqueux ou un autre fluide. Pour la dispersion déstabilisée, d'environ 6 % en poids et environ 35 % en poids d'agent de remplissage peuvent être utilisés, par exemple, d'environ 6 % en poids à 9 % en poids, d'environ 9 % en poids à environ 12 % en poids, d'environ 12 % en poids à environ 16 % en poids, d'environ 10 % en poids à environ 28 % en poids, d'environ 16 % en poids à environ 20 % en poids, d'environ 20 % en poids à environ 24 % en poids, d'environ 24 % en poids à environ 28 % en poids, ou d'environ 28 % en poids à environ 30 % en poids sur la base du poids de la dispersion déstabilisée. Pour la dispersion déstabilisée, une concentration de silice plus élevée peut présenter des avantages. Par exemple, une concentration de silice dans la bouillie déstabilisée peut être d'au moins 10 % en poids ou d'au moins 15 % en poids sur la base du poids de la bouillie (par ex., d'environ 12 % en poids à environ 35 % en poids ou d'environ 15,1 % en poids à environ 35 % en poids ou d'environ 20 % en poids à environ 35 % en poids), ce qui peut présenter des avantages tels que, par exemple, la réduction des eaux usées, l'augmentation des cadences de production et/ou la réduction de la taille de l'équipement nécessaire pour le procédé. Les hommes du métier reconnaîtront, en s'appuyant sur les avantages de la présente invention, que la concentration de silice (pourcentage en poids) de la bouillie de silice (et dans la bouillie de silice déstabilisée) devrait être coordonnée à d'autres variables de procédé pendant le procédé par voie humide pour obtenir un rapport silice-caoutchouc (en phr) souhaité dans le produit final.

**[0077]** Les détails d'une dispersion de silice sont décrits ci-dessous. En général, une dispersion peut être un matériau comprenant plusieurs phases dans lesquelles au moins une des phases contient ou comprend ou consiste en des domaines de phase finement divisés, en option dans la plage de taille colloïdale, dispersée dans une phase continue. Une dispersion ou une bouillie de silice ou une dispersion de silice peut être préparée sous forme de suspension stable de particules de silice dans un fluide aqueux, dans lequel la charge à la surface des particules empêche l'agglomération de particules et la dispersion est caractérisée par une amplitude de potentiel zêta supérieure ou égale à 30 mV. Dans de telles dispersions, les particules de silice restent dans une dispersion et/ou une suspension stable par rapport à l'aggrégation et à la coalescence, par exemple, pendant au moins 8 heures. Une dispersion stable peut être une dispersion dans laquelle la taille constante des particules est préservée, et dans laquelle les particules ne se déposent pas ou ne gélifient pas ou mettent très longtemps à se déposer de façon importante en présence d'agitation lente ou périodique, par exemple, ne se déposent pas de façon importante après 8 heures, ou 12 heures ou 24 heures ou 48 heures. Par exemple, pour des particules de silice colloïdales bien

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

**[0078]** Une dispersion stable peut être une dispersion colloïdale. En général, une dispersion colloïdale ou un colloïde peut être une substance dans laquelle des particules dispersées sont en suspension dans une autre substance. Les particules en phase dispersée ont un diamètre compris d'environ 1 nanomètre et environ 1 000 nanomètres et en général d'environ 100 nanomètres et environ 500 nanomètres. Dans une dispersion colloïdale stable, la taille des particules, la densité et la concentration sont telles que la gravité ne provoque facilement pas la sédimentation des particules hors de la dispersion. Des colloïdes ayant une amplitude de potentiel zêta de 30 mV ou plus sont généralement considérés comme des systèmes colloïdaux stables. La réduction de la stabilité des particules (par ex., la silice) dans un colloïde ou une dispersion due à la stabilisation de la charge peut être mesurée par réduction de l'amplitude de potentiel zêta. La taille de particule peut être mesurée par une méthode de diffusion de la lumière.

**[0079]** Une dispersion de silice déstabilisée peut être comprise comme une dispersion de silice dans laquelle des forces répulsives affaiblies entre particules permettent le regroupement des particules et la formation d'un réseau ou d'un gel de particules de silice une fois la dispersion déstabilisée soumise à une quantité efficace de cisaillement. Dans certains cas, le cisaillement mécanique peut provoquer la déstabilisation de dispersions de silice et le regroupement de particules de silice. Plus le degré de déstabilisation de la bouillie de silice est élevé, plus le cisaillement nécessaire pour l'agrégation des particules est élevé et plus le taux d'agrégation des particules est élevé. Pour une dispersion déstabilisée, la dispersion peut comprendre d'environ 6 % en poids et environ 35 % en poids de silice particulière (sur la base du poids de la dispersion), par ex. d'environ 8 % en poids et environ 35 % en poids, d'environ 10 % en poids et environ 28 % en poids, d'environ 12 % en poids et environ 25 % en poids, d'environ 15 % en poids et environ 30 % en poids. Le fluide aqueux dans la dispersion déstabilisée de particules de silice peut être ou inclure de l'eau, un

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

**[0080]** Une dispersion déstabilisée de silice peut être obtenue en abaissant le pH de la dispersion de silice afin de fermer le point isoélectrique de la silice (autour du pH 2 pour des silices hydrophiles typiques). Par exemple, de la silice déstabilisée peut être obtenue en ajoutant de l'acide pour abaisser un pH de la dispersion de silice particulière entre 2 et 4, réduisant ainsi l'amplitude de potentiel zêta de la dispersion à moins de 30 mV, comme à environ moins de 28 mV (par ex., des potentiels zêta d'amplitude d'environ 18 mV à environ 6 mV pour l'acide formique comme agent de déstabilisation). L'ajout d'acide et/ou de sel dans la bouillie de silice peut réduire efficacement la stabilité des particules de silice dispersées dans l'eau. La concentration molaire d'acide ou de sel est généralement le facteur dominant qui détermine le potentiel zêta de la bouillie de silice déstabilisée. En général, une quantité suffisante d'acide ou de sel ou des deux peut être utilisée pour réduire l'amplitude de potentiel zêta de la bouillie de silice à moins de 30 mV, comme à 28 mV ou moins, de préférence à 25 mV ou moins, pour produire une phase continue de caoutchouc semi-solide ou solide contenant de la silice.

**[0081]** La quantité d'acide utilisée pour déstabiliser la dispersion de silice peut être une quantité pour obtenir une amplitude de potentiel zêta dans la dispersion déstabilisée inférieure à 30 mV, par exemple de 28 mV ou moins, ou de 25 mV ou moins. L'acide peut être au moins un acide organique ou inorganique. L'acide peut être ou inclure de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide citrique, de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique ou toutes combinaisons de ceux-ci. L'acide peut être ou inclure un acide contenant un alkyle C1 à C4. L'acide peut être ou inclure un acide ayant une masse moléculaire ou une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 200, par exemple inférieure à 100 MW, ou inférieure à 75 MW ou comprise d'environ 25 MW et environ 100 MW. La quantité d'acide peut varier et dépendre de la dispersion de silice à déstabiliser. La quantité d'acide peut être, par exemple, comprise d'environ 0,8 % en poids et environ 7,5 % en poids, par exemple d'environ 1,5 % en poids à environ 7,5 % en poids ou plus (sur la base du poids total du fluide comprenant la dispersion de silice). Si un acide est le seul agent de déstabilisation utilisé, la quantité d'acide peut être une quantité qui abaisse le pH de la dispersion de silice d'au moins

2 unités de pH ou à au moins un pH de 5 ou moins, ou à la plage de pKa de l'acide ou des acides utilisés, de façon à réduire les interactions de charge parmi les particules.

**[0082]** Une dispersion déstabilisée peut être obtenue en traitant une dispersion de silice avec un agent de déstabilisation comprenant un ou plusieurs sels pour modifier le potentiel zêta de la bouillie jusqu'à la plage décrite ci-dessus. Le sel peut être ou inclure au moins un sel métallique (par ex., des métaux du groupe 1, 2 ou 13). Le sel peut être ou inclure un sel de calcium, un sel de magnésium ou un sel d'aluminium. Des contre-ions illustratifs comprennent le nitrate, l'acétate, le sulfate, les ions halogène, comme le chlorure, le bromure, l'iode et similaires. La quantité de sel peut être, par exemple, comprise d'environ 0,2 % en poids et environ 2 % en poids, par exemple d'environ 0,5 % en poids et environ 1 % en poids ou d'environ 1 % en poids et environ 1,6 % en poids (sur la base du poids du fluide comprenant la dispersion de silice déstabilisée).

**[0083]** Une combinaison d'au moins un sel et/ou un acide peut être utilisée pour déstabiliser la dispersion de silice.

**[0084]** Lorsque la dispersion déstabilisée de silice est obtenue avec l'ajout d'au moins un sel, la concentration de sel dans la dispersion déstabilisée de silice peut être comprise d'environ 10 mM et environ 160 mM, ou d'autres quantités supérieures ou inférieures à cette plage.

**[0085]** Lorsque la dispersion déstabilisée de silice est obtenue avec l'ajout d'au moins un acide, la concentration d'acide dans la dispersion déstabilisée peut être comprise d'environ 200 mM et environ 1 000 mM, par exemple, d'environ 340 mM et environ 1 000 mM, ou d'autres quantités supérieures ou inférieures à cette plage.

**[0086]** Une dispersion de silice déstabilisée peut être obtenue en utilisant des particules de silice traitées pour comprendre une quantité appropriée de groupes fonctionnels de surface portant des charges positives de sorte que les charges nettes sur la surface de silice soient suffisamment réduites pour diminuer l'amplitude de potentiel zêta de la dispersion à un niveau inférieur à 30 mV. La charge nette à la surface de la silice peut être positive, au lieu d'être négative, du fait d'un tel traitement de surface. Le groupe fonctionnel chargé positivement peut être introduit à la surface de la silice par fixation chimique ou adsorption physique. Par exemple, la surface de silice peut être traitée avec du chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium soit avant, soit après la préparation de la dispersion de silice. Il est également possible d'adsorber des agents d'enrobage cationiques, comme des molécules contenant une amine et des acides aminés de base à la surface de la silice. En théorie, une charge positive nette sur la surface des particules de silice peut améliorer la coagulation du latex, qui comprend des particules de caoutchouc chargées négativement, au moyen de l'hétéro-coagulation.

**[0087]** En ce qui concerne le « second fluide », qui contient au moins un latex d'élastomère, ce fluide peut contenir un ou plusieurs latex d'élastomère. Un latex



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

**[0088]** Le latex d'élastomère peut être ou inclure du caoutchouc naturel, tel qu'une émulsion de caoutchouc naturel. Des latex d'élastomère naturels illustratifs comprennent, non exclusivement, du latex de plantation, du concentré de latex (produit, par exemple, par évaporation, centrifugation ou écrémage), du latex écrémé (par ex., le surnageant restant après la production de concentré de latex par centrifugation) et des mélanges de deux quelconques ou plus de ceux-ci dans toute proportion. Le latex de caoutchouc naturel est généralement traité avec de l'ammoniac pour le conserver et le pH du latex traité est généralement compris entre 9 et 11. La teneur en ammoniac du latex de caoutchouc naturel peut être ajustée et peut être réduite, par exemple par barbotage à l'azote dans ou au travers du latex. En général, les fournisseurs de latex décantent le latex en ajoutant du phosphate de diammonium. Ils peuvent également stabiliser le latex en ajoutant du laurate d'ammonium. Le latex de caoutchouc naturel peut être dilué jusqu'à obtenir la teneur en caoutchouc sec (DRC) souhaitée. Ainsi, le latex pouvant être utilisé ici peut être un latex décanté. Un conservateur secondaire, un mélange de disulfure de tétraméthylthiurame et d'oxyde de zinc (solution TS) peut être également inclus. Le latex doit être adapté au procédé de mélange-maître par voie humide sélectionné et à l'objet ou l'application prévu du produit de caoutchouc final. Le latex est fourni en général dans un liquide transporteur aqueux (par ex., de l'eau). La quantité de liquide transporteur aqueux peut varier, et par exemple peut être comprise d'environ 30 % en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du fluide. Autrement dit, de tels latex de caoutchouc naturel peuvent contenir, ou peuvent être ajustés pour contenir, par ex., d'environ 10 % en poids à environ 70 % en poids de caoutchouc. La sélection d'un latex ou d'un mélange de latex adapté entre dans les compétences des hommes du métier en s'appuyant sur les avantages de la présente invention et la connaissance des critères de sélection

généralement bien reconnus dans l'industrie.

**[0089]** Le latex de caoutchouc naturel peut être également chimiquement modifié d'une manière quelconque. Par exemple, il peut être traité pour modifier ou réduire chimiquement ou enzymatiquement différents composants non caoutchouteux ou les molécules de caoutchouc elles-mêmes peuvent être modifiées avec différents monomères ou d'autres groupes chimiques comme le chlore. Le latex de caoutchouc naturel époxydé peut être particulièrement bénéfique car le caoutchouc époxydé est supposé entrer en interaction avec la surface de silice (Martin, et al., Rubber Chemistry and Technology, May 2015, doi:10.5254/rct15.85940). Des procédés illustratifs de la modification chimique du latex naturel sont décrits dans les brevets européens n° 1489102, 1816144 et 1834980, les brevets japonais n° 2006152211, 2006152212, 2006169483, 2006183036, 2006213878, 2006213879, 2007154089 et 2007154095 et le brevet britannique n° GB2113692, les brevets U.S. n° 6.841.606 et 7.312.271, et le brevet U.S. n° 2005-0148723. D'autres procédés connus des hommes du métier peuvent être également utilisés.

**[0090]** D'autres élastomères illustratifs comprennent, non exclusivement, des caoutchoucs, des polymères (par ex., des homopolymères, des copolymères et/ou des terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-dialkyl-1,3-butadiène, où l'alkyle peut être du méthyle, de l'éthyle, du propyle, etc., de l'acrylonitrile, de l'éthylène, du propylène et similaire. L'élastomère peut avoir une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), comprise d'environ -120 °C et environ 0 °C. Des exemples comprennent, non exclusivement, du caoutchouc styrène-butadiène (SBR), du caoutchouc naturel et ses dérivés, tels que du caoutchouc chloré, du polybutadiène, du polyisoprène, du poly(styrène-co-butadiène) et des dérivés étendus à l'huile de l'un de ceux-ci. Des mélanges de l'un des éléments précédents peuvent être également utilisés. Le latex peut être dans un liquide transporteur aqueux. Des caoutchoucs spécifiques adaptés comprennent : copolymères de styrène et de butadiène comprenant d'environ 10 % en poids à environ 70 % en poids de styrène et d'environ 90 % à environ 30 % en poids de butadiène, tel qu'un copolymère de 19 parties de styrène et de 81 parties de butadiène, un copolymère de 30 parties de styrène et de 70 parties de butadiène, un copolymère de 43 parties de styrène et de 57 parties de butadiène et un copolymère de 50 parties de styrène et de 50 parties de butadiène ; des polymères et des copolymères de diènes conjugués, tels que du polybutadiène, du polyisoprène, du polychloroprène et similaire, et des copolymères de tels diènes conjugués avec un monomère contenant un groupe éthylénique copolymérisable avec celui-ci, tel que le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, l'acrylonitrile, le 2-vinyl-pyridine, le 5-méthyl-2-vinylpyridine, le 5-éthyl-2-vinylpyridine, le 2-méthyl-5-vinylpyridine, les acrylates d'allyle substitués, la cétone vinylique, la cétone méthylisopropénylique, l'éther de méthyle et de vinyle, les acides carboxyliques alpha-méthyléniques et les esters et amides de ceux-ci, tels que l'acide acrylique et l'amide

d'acide dialkylacrylique. Peuvent être également utilisés dans la présente invention des copolymères d'éthylène et d'autres oléfines alpha à haut poids moléculaire, tels que le propylène, le 1-butène et le 1-pentène. Des mélanges de deux types de latex d'élastomère ou plus, y compris des mélanges de latex de caoutchouc synthétique et naturel ou avec deux types de caoutchouc synthétique ou naturel ou plus, peuvent être également utilisés.

**[0091]** Les compositions de caoutchouc peuvent contenir, outre l'élastomère, l'agent de remplissage et l'agent de couplage, différents auxiliaires de transformation, comme des huiles de dilution, des anti-dégradants, des antioxydants et/ou d'autres additifs.

**[0092]** La quantité de silice (en parties par cent parties en poids de caoutchouc ou phr) présente dans le composite d'élastomère peut être comprise d'environ 15 phr à environ 180 phr, d'environ 20 phr à environ 150 phr, d'environ 25 phr à environ 80 phr, d'environ 35 phr à environ 115 phr, d'environ 35 phr à environ 100 phr, d'environ 40 phr à environ 100 phr, d'environ 40 phr à environ 90 phr, d'environ 40 phr à environ 80 phr, d'environ 29 phr à environ 175 phr, d'environ 40 phr à environ 110 phr, d'environ 50 phr à environ 175 phr, d'environ 60 phr à environ 175 phr, et similaire. Le composite d'élastomère renforcé en silice peut éventuellement comprendre une petite quantité de noir de carbone pour la stabilité de la couleur, de la conductivité et/ou des UV et/ou à d'autres fins. De petites quantités de noir de carbone contenues dans le composite d'élastomère peuvent être comprises, par exemple, d'environ 0,1 % en poids et environ 10 % en poids, sur la base du poids total des particules présentes dans le composite d'élastomère. Toute qualité ou tout type de noir de carbone peut être utilisé, comme les noirs de carbone au four de renforcement ou de semi-renforcement de qualité pneumatique et similaire. En exemple, si du noir de carbone ou un autre agent de remplissage doit être ajouté et former partie du composite d'élastomère, le noir de carbone ou un autre agent de remplissage peut être ajouté, par exemple en utilisant un bloc de mélange à 3 voies. Un exemple est illustré sur la figure 1(c). En utilisant une telle configuration, le noir de carbone ou un autre agent de remplissage peut être ajouté en même temps que la bouillie de silice afin de fournir un mélange de particules de renforcement dans le composite d'élastomère. Le noir de carbone peut être dispersé dans une bouillie aqueuse avant utilisation.

**[0093]** Dans tout procédé de production d'un composite d'élastomère, le procédé peut comprendre en outre une ou plusieurs des étapes suivantes, après la formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice :

- une ou plusieurs étapes de retenue ou d'autres étapes de solidification ou de coagulation pour renforcer le développement de l'élasticité ;
- une ou plusieurs étapes d'assèchement peuvent être utilisées pour assécher le composite et obtenir un composite asséché ;
- une ou plusieurs étapes d'extrusion ;
- une ou plusieurs étapes de calandrage ;

- une ou plusieurs étapes de broyage pour obtenir un composite broyé ;
- une ou plusieurs étapes de granulation ;
- une ou plusieurs étapes de pressage pour obtenir un produit ou un mélange pressé ;
- le mélange ou le produit pressé peut être décomposé pour former un mélange granulé ;
- une ou plusieurs étapes de mélange ou de mélangeage pour obtenir un

composite mélangé.

**[0094]** À titre d'exemple supplémentaire, la séquence suivante d'étapes peut être effectuée et chaque étape peut être répétée un nombre quelconque de fois (avec des réglages identiques ou différents) après la formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice :

- une ou plusieurs étapes de retenue ou d'autres étapes de coagulation pour renforcer le développement de l'élasticité ;
- assèchement du composite (par ex., le composite d'élastomère sortant de la zone de réaction) pour obtenir un composite asséché ;
- mélange ou mélangeage du composite asséché pour obtenir un mélange de composés ;
- broyage du mélange de composés pour obtenir un mélange broyé (par ex., laminage) ;
- granulation ou mixage du mélange broyé ;
- pressage facultatif du mélange après la granulation ou le mixage pour obtenir un mélange pressé ;
- décomposition facultative du mélange pressé et mixage.

**[0095]** Selon un mode de réalisation, un agent de couplage peut être introduit dans l'une quelconque des étapes (ou dans plusieurs étapes ou emplacements) dans la mesure où l'agent de couplage a la possibilité de se disperser dans le composite d'élastomère. En exemple, un ou plusieurs agents de couplage (par ex., agents de couplage silane) peuvent être mis à réagir avec la bouillie de silice (par ex., de la bouillie de silice précipitée) avant l'introduction de la bouillie dans la zone de réaction du mélange-maître par voie humide. Par exemple, le procédé décrit dans le brevet U.S. n° 8.357.733 peut être mis en œuvre dans les procédés de la présente invention. Un autre exemple consiste à ajouter un ou plusieurs agents de couplage (par ex., des agents de couplage silane) à la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice après coagulation, par exemple avant et/ou pendant toute étape d'assèchement ou de mastication en aval, de préférence en ayant une chaleur suffisante présente pour renforcer la réaction de la silice avec l'agent de couplage. Un autre exemple peut consister à ajouter un ou plusieurs agents de couplage par une troisième entrée dans une zone de réaction, comme illustré à la figure 1(c). Cette option

peut être optimisée en ajustant le pH de telle sorte que le pH de la bouillie de silice est suffisamment élevé pour que l'agent de couplage réagisse rapidement avec la silice (par ex., une silice déstabilisée avec un sel) pendant son mélange avec le latex d'élastomère.

5     **[0096]**       Comme exemple, la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sortant de la zone de réaction peut être transférée dans un appareil adapté, (par ex., une bande transporteuse ou un convoyeur) vers une extrudeuse d'assèchement. Des extrudeuses d'assèchement adaptées sont bien connues et commercialisées par, par exemple, the French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA). En  
10 alternative ou en complément, la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice peut être comprimée, par exemple, entre des plaques métalliques, pour expulser au moins une partie de la phase fluide aqueuse, par ex., pour expulser le fluide aqueux jusqu'à ce que la teneur en eau d'un tel matériau soit inférieure à 40 % en poids.

**[0097]**       En général, les étapes post-traitement peuvent comprendre la compression du  
15 composite d'élastomère pour éliminer d'environ 1 % en poids à environ 15 % en poids, ou plus, d'une phase liquide aqueuse, sur la base du poids total du composite d'élastomère. L'extrudeuse d'assèchement peut amener le composite élastomère-silice entre par ex., d'environ 40 % à environ 95 % de teneur en eau à d'environ 5 % à environ 60 % de teneur en eau (par exemple, d'environ 5 % à environ 10 % de teneur en eau, d'environ 10 % à environ  
20 20 % de teneur en eau, d'environ 15 % à environ 30 % de teneur en eau ou d'environ 30 % à environ 50 % de teneur en eau), tous les pourcentages en poids étant basés sur le poids total du composite. L'extrudeuse d'assèchement peut être utilisée pour réduire la teneur en eau du composite élastomère-silice jusqu'à environ 35 % en poids ou d'autres quantités. La teneur en eau optimale peut varier en fonction de l'élastomère utilisé, de la quantité et/ou du type  
25 d'agent de remplissage et des dispositifs utilisés pour la mastication du produit asséché. Le composite d'élastomère peut être asséché jusqu'à une teneur en eau souhaitée, après quoi le produit asséché résultant peut être encore mastiqué tout en étant séché jusqu'à un niveau d'humidité souhaité (par ex., d'environ 0,5 % à environ 10 % par exemple, d'environ 0,5 % à environ 1 %, d'environ 1 % à environ 3 %, d'environ 3 % à environ 5 % ou d'environ 5 % à  
30 environ 10 %, de préférence moins de 1 % en poids sur la base du poids total du produit). L'énergie mécanique conférée au matériau peut permettre d'améliorer les propriétés du caoutchouc. Par exemple, le produit asséché peut être mécaniquement travaillé avec un ou plusieurs mélangeurs continus, un mélangeur interne, une extrudeuse à deux vis, une extrudeuse à une vis ou un broyeur à rouleaux. Cette étape facultative de mélange peut avoir  
35 la capacité de mastiquer le mélange et/ou de générer une surface ou exposer une surface qui peut permettre l'élimination de l'eau (au moins une partie de celle-ci) éventuellement présente dans le mélange. Des dispositifs de mastication adaptés sont bien connus et commercialisés, notamment, par exemple un mélangeur continu Unimix et une machine MVX (malaxage,

dégazage, extrusion) de Farrel Corporation of Ansonia, CT, USA, un mélangeur continu long de Pomini, Inc., un mélangeur continu Pomini, des extrudeuses entrecroisées co-rotatives à deux rotors, des extrudeuses non entrecroisées contre-rotatives à deux rotors, des mélangeurs Banbury, des mélangeurs Brabender, des mélangeurs internes de type entrecroisé, des mélangeurs internes de type malaxant, des extrudeuses à mélangeage continu, l'extrudeuse à broyage biaxial produite par Kobe Steel, Ltd. et un mélangeur continu Kobe. Un appareil de mastication alternatif sera familier aux hommes du métier et peut être utilisé.

**[0098]** Comme le produit asséché est traité dans un appareil souhaité, l'appareil confère de l'énergie au matériau. Sans être lié à une théorie particulière, on estime que les frottements générés pendant la mastication mécanique chauffe le produit asséché. Une partie de cette chaleur est dissipée par chauffage et vaporisation de l'humidité dans le produit asséché. Une partie de l'eau peut être également éliminée en pressant le matériau parallèlement au chauffage. La température doit être suffisamment élevée pour vaporiser rapidement l'eau en vapeur qui est libérée dans l'atmosphère et/ou est éliminée de l'appareil, mais pas trop élevée de façon à ne pas brûler le caoutchouc. Le produit asséché peut atteindre une température comprise d'environ 130 °C et environ 180 °C, par exemple d'environ 140 °C et environ 160 °C, en particulier lorsque l'agent de couplage est ajouté avant ou pendant la mastication. L'agent de couplage peut comprendre une petite quantité de soufre et la température doit être maintenue à un niveau suffisamment bas pour empêcher le caoutchouc de réticuler pendant la mastication.

**[0099]** En option, des additifs peuvent être combinés au produit asséché dans un mélangeur mécanique. Plus précisément, des additifs comme un agent de remplissage (qui peut être identique ou différent de l'agent de remplissage utilisé dans le mélangeur ; des agents de remplissage illustratifs comprennent la silice, le noir de carbone et/ou l'oxyde de zinc), d'autres élastomères, un autre mélange-maître ou un mélange-maître supplémentaire, des antioxydants, des agents de couplage, des plastifiants, des auxiliaires de transformation (par ex., l'acide stéarique qui peut être également utilisé comme agent durcisseur, des polymères liquides, des huiles, des cires et similaires), des résines, des ignifugeants, des huiles de dilution et/ou des lubrifiants et un mélange de l'un quelconque de ceux-ci, peuvent être ajoutés dans un mélangeur mécanique. Des élastomères supplémentaires peuvent être combinés au produit asséché pour produire des mélanges d'élastomères. Des élastomères adaptés comprennent l'un quelconque des élastomères utilisés sous forme de latex dans le procédé de mélange décrit ci-dessus et des élastomères, tels que l'EPDM, qui ne sont pas disponibles sous forme de latex et peuvent être identiques ou différents de l'élastomère dans le composite d'élastomère contenant de la silice. Des élastomères illustratifs comprennent, non exclusivement, des caoutchoucs, des polymères (par ex., des homopolymères, des copolymères et/ou des terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-

dialkyl-1,3-butadiène, où l'alkyle peut être du méthyle, de l'éthyle, du propyle, etc., de l'acrylonitrile, de l'éthylène, du propylène et similaire. Des procédés de production de mélanges-maîtres sont décrits dans les brevets U.S. en copropriété n° 7.105.595, 6.365.663 et 6.075.084 et la publication PCT WO2014/189826. L'antioxydant (un exemple d'inhibiteur de

5 dégradation) peut être un antioxydant de type amine, un antioxydant de type phénol, un antioxydant de type imidazole, un sel métallique de carbamate, un ou plusieurs diamines de para-phénylène et/ou des dihydrotriméthylquinolines, un antioxydant de quinine polymérisée et/ou de la cire et/ou d'autres antioxydants utilisés dans des formulations d'élastomère. Des exemples spécifiques comprennent, non exclusivement, le N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6-PPD, par ex., ANTIGENE 6C, commercialisé par Sumitomo Chemical

10 Co., Ltd. et NOCLAC 6C, commercialisé par Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C de Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl quinoline polymérisée (TMQ, par ex., Agerite Resin D, commercialisée par R. T. Vanderbilt), 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol (disponible sous la marque Vanox PC de Vanderbilt Chemicals LLC),

15 butylhydroxytoluène (BHT) et similaire. D'autres antioxydants représentatifs peuvent être, par exemple, la diphenyl-p-phénylènediamine et autres, tels que, par exemple, ceux décrits dans The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), pages 344-346.

**[0100]** Une autre amélioration apportée par la présente invention est la possibilité de fabriquer un composé de caoutchouc en utilisant le procédé de la présente invention pour

20 produire un composite élastomère-silice comme indiqué en détail ci-dessous. Ensuite, le composite élastomère-silice peut être mélangé à d'autres composants, comme indiqué dans le présent document, pour former un composé de caoutchouc. Les autres composants peuvent comprendre au moins un antioxydant et, de préférence, cet antioxydant a une affinité plus faible avec la silice que l'antioxydant N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6-PPD). Un exemple d'un tel antioxydant est le 2,2,4-triméthyl 1-1,2

25 dihydroquinoline polymérisé. Une catégorie générale de tels antioxydants regroupe les types quinoléine ou les types monophénol. Des exemples commerciaux comprennent les granules Ageritie Resin par Vanderbilt ou Vanox PC par Vanderbilt. Avec une telle option, à savoir le ou les antioxydants ayant une affinité plus faible pour la silice, on peut éviter l'adsorption

30 rapide de l'antioxydant à la surface de la silice, ce qui laisse une quantité suffisante d'antioxydant disponible pour protéger le caoutchouc environnant de l'oxydation. De plus, en ayant moins d'antioxydant adsorbé à la surface de la silice, la silice a une plus grande réactivité avec tout autre agent de couplage présent, ce qui donne lieu à un meilleur couplage

35 entre la silice et le caoutchouc. Par conséquent, avec ce type d'antioxydant dans le procédé de la présente invention, la silanisation de la silice et/ou la formation de caoutchouc lié peuvent être améliorées ou leur inhibition peut être réduite ou évitée.

**[0101]** En général, si un antioxydant est ajouté au cours de la fabrication du composé de caoutchouc, l'ordre d'ajout des antioxydants aux autres composants n'est pas déterminant.

Plusieurs types d'antioxydants peuvent être utilisés et/ou plusieurs antioxydants peuvent être ajoutés à une ou plusieurs étapes du procédé pour fabriquer le composé de caoutchouc, y compris une ou plusieurs étapes précédant la formation du caoutchouc et/ou toute phase ou étape illustrée sur la figure 2.

5 **[0102]** L'agent de couplage peut être ou inclure un ou plusieurs agents de couplage silane, un ou plusieurs agents de couplage zirconate, un ou plusieurs agents de couplage titanate, un ou plusieurs agents de couplage azoté, ou toute combinaison de ceux-ci. L'agent de couplage peut être ou inclure du bis(3- triéthoxysilylpropyl)tétrasilane (par ex., Si 69 de Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol Company), du bis(3-  
10 triéthoxysilylpropyl)disulfane (par ex., Si 75 et Si 266 de Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), du 3-thiocyanatopropyl-triéthoxy silane (par ex., Si 264 de Evonik Industries), du gamma-mercaptopropyl-triméthoxy silane (par ex., VP Si 163 de Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol Company), du gamma-mercaptopropyl-triéthoxy silane (par ex., VP Si 263 de Evonik Industries), du zirconium dinéoalkanolatodi(3-mercaptopropionato-O, du N,N'-bis(2-méthyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexane, du S-(3-  
15 (triéthoxysilyl)propyl) octanéthioate (par ex., l'agent de couplage NXT de Momentive, Friendly, WV) et/ou des agents de couplage qui sont chimiquement similaires ou ont un ou plusieurs groupes chimiques identiques. Des exemples spécifiques supplémentaires d'agents de couplage, par leurs noms de marque, comprennent, non exclusivement, VP Si 363 de Evonik  
20 Industries. Il est admis que toute combinaison d'élastomères, d'additifs et de mélanges-maîtres supplémentaires peut être ajoutée au produit asséché, par exemple dans un dispositif de mélangeage.

**[0103]** En option, le produit asséché peut être mastiqué en utilisant un mélangeur interne, tel qu'un mélangeur Banbury ou Brabender. Le produit asséché peut d'abord être  
25 amené à une teneur en humidité comprise d'environ 3 % en poids à environ 40 % en poids, par exemple d'environ 5 % en poids à environ 20 % en poids, ou d'environ 20 % en poids à environ 30 % en poids. La teneur en humidité peut être obtenue en asséchant jusqu'au niveau souhaité ou en asséchant les miettes de produit asséché jusqu'à une teneur en humidité intermédiaire au cours de la première étape, puis en réduisant encore la teneur en  
30 humidité en chauffant le produit asséché résultant ou en laissant l'eau s'évaporer du produit asséché à température ambiante ou par d'autres procédés familiers aux hommes du métier. Le produit asséché peut être ensuite asséché dans un mélangeur interne jusqu'à un niveau d'humidité souhaité ou une entrée d'énergie mécanique est obtenue. Le produit asséché peut être mastiqué jusqu'à ce qu'il atteigne une température prédéterminée, laissé à refroidir, puis  
35 remplacé dans le mélangeur interne une ou plusieurs fois pour conférer une énergie supplémentaire au matériau. Des exemples de température comprennent d'environ 140 °C à environ 180 °C, par exemple d'environ 145 °C à environ 160 °C ou d'environ 150 °C à environ 155 °C. Le produit asséché peut être tiré en feuilles dans un broyeur à rouleaux après



chaque mastication dans le mélangeur interne. En alternative ou en supplément, le produit asséché qui a été mastiqué dans un mélangeur Banbury ou Brabender peut être encore mastiqué dans un broyeur ouvert.

**[0104]** En option, le produit mastiqué peut être encore traité dans un broyeur ouvert.

5 Le produit mastiqué peut être évacué du dispositif de mélangeage continu sous forme d'une longueur d'extrudat et peut être coupé dans des longueurs plus courtes avant d'être introduit dans le broyeur ouvert. Le produit mastiqué peut éventuellement être introduit dans le broyeur ouvert par l'intermédiaire d'un convoyeur. Le convoyeur peut être une bande transporteuse, une conduite, un tuyau ou tout autre moyen adapté pour le transport du

10 produit mastiqué, depuis un dispositif de mélangeage continu vers un broyeur ouvert. Le broyeur ouvert peut comprendre une paire de rouleaux qui peut être éventuellement chauffée ou refroidie pour améliorer le fonctionnement du broyeur ouvert. D'autres paramètres fonctionnels du broyeur ouvert peuvent inclure la distance d'écartement entre les rouleaux, la hauteur de banc, c'est-à-dire le réservoir de matériau dans l'espace entre les rouleaux et au-

15 dessus de ceux-ci, et la vitesse de chaque rouleau. La vitesse de chaque rouleau et la température du fluide utilisé pour refroidir chaque rouleau peuvent être contrôlées indépendamment pour chaque rouleau. La distance d'écartement peut être comprise d'environ 3 mm à environ 10 mm ou d'environ 6 mm à environ 8 mm. La vitesse du rouleau peut être comprise d'environ 15 tr/min à environ 70 tr/min et les rouleaux peuvent rouler l'un

20 vers l'autre par rapport au côté d'entrée du broyeur. Le rapport de friction, le rapport entre la vitesse du rouleau de collecte, par ex., le rouleau sur lequel le produit mastiqué est collecté, et celle du rouleau de retour, peuvent être compris d'environ 0,9 à environ 1,1. Le fluide utilisé pour refroidir les rouleaux peut être à une température comprise d'environ 35 °C à environ 90 °C, par exemple d'environ 45 °C à environ 60 °C, d'environ 55 °C à environ 75 °C

25 ou d'environ 70 °C à environ 80 °C. En plus du contrôle du fonctionnement du broyeur ouvert pour fournir un niveau souhaité de mastication et de dessiccation au produit mastiqué, il est également souhaitable que la sortie du broyeur ouvert collecte sur le rouleau de collecte sous forme de feuille lisse. Sans être lié à une théorie particulière, on estime que les températures du rouleau du refroidisseur facilitent cet objectif. Le broyeur ouvert peut réduire la

30 température du produit mastiqué à une température approximative comprise de 110 °C à 140 °C. Le temps de résidence du produit mastiqué dans le broyeur peut être déterminé en partie par la vitesse du rouleau, la distance d'écartement et la quantité de mastication et de séchage souhaitée et peut être comprise d'environ 10 à 20 minutes pour un matériau qui a déjà été mastiqué, par exemple, dans un mélangeur continu à deux rotors.

35 **[0105]** L'homme du métier considérera que différentes combinaisons de dispositifs peuvent être utilisées pour fournir la mastication et la dessiccation à une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice produite selon les différents modes de réalisation. Selon les dispositifs utilisés, il peut être souhaitable de les utiliser dans des conditions

différentes de celles décrites ci-dessus pour conférer des quantités variables de travail et de dessiccation au matériau. De plus, il peut être souhaitable d'utiliser plus d'un type particulier de dispositif, par ex., un broyeur ouvert ou un mélangeur interne, en série ou de passer le produit mastiqué dans un dispositif donné plus d'une fois. Par exemple, le produit mastiqué peut être passé dans un broyeur ouvert deux ou trois fois ou plus ou passé dans deux ou trois broyeurs ouverts ou plus en série. Dans le dernier cas, il peut être souhaitable de faire fonctionner chaque broyeur ouvert dans différentes conditions d'exploitation, par ex., vitesse, température, entrée d'énergie différente (par ex., plus élevée), etc. Le produit mastiqué peut être passé dans un, deux ou trois broyeurs ouverts après avoir été mastiqué dans un broyeur interne.

**[0106]** Le composite d'élastomère peut être utilisé pour produire un élastomère ou un produit contenant du caoutchouc. En option, le composite d'élastomère peut être utilisé dans différentes parties d'un pneumatique ou produit pour être utilisé dans ces différentes parties, par exemple, des pneumatiques, des bandes de roulement, des parois latérales, un parement métallique pour pneumatiques et une gomme contact pour pneumatiques réchappés. En alternative ou en ajout, le composite d'élastomère peut être utilisé pour des chenilles, des patins pour équipement à chenilles, comme des bulldozers, etc., des supports de moteur, des stabilisateurs pour tremblement de terre, des équipements de mine tels que des tamis, des revêtements pour équipement d'exploitation minière, des bandes transporteuses, des revêtements de goulotte, des revêtements à bouillie, des composants de pompe à bouillie, tels que des turbines, des sièges de soupape, des corps de soupape, des moyeux de piston, des tiges de piston, des plongeurs, des turbines pour différentes applications, telles que des turbines de mélange de bouillies et des turbines de pompe à bouillie, des revêtements de moulin broyeur, des cyclones et des hydrocyclones, des joints d'expansion, des équipements marins, tels que des revêtements pour pompes (par ex., des pompes de dragage ou des pompes de moteur hors-bord), des flexibles (par ex., des flexibles de dragage et des flexibles de moteur hors-bord) et d'autres équipements marins, des joints d'arbre pour applications marines, pétrolières, aérospatiales et autres application, des arbres de propulseur, des revêtements de canalisation pour transporter, par ex., des sables bitumineux et/ou des sables asphaltiques, et d'autres applications dans lesquelles la résistance à l'abrasion est souhaitée. Le composite d'élastomère vulcanisé peut être utilisé dans des rouleaux, des cames, des arbres, des conduites, des bagues de bande de roulement pour véhicules, ou d'autres applications dans lesquelles une résistance à l'abrasion est souhaitée.

**[0107]** Des techniques de formulation traditionnelles peuvent être utilisées pour combiner des agents de vulcanisation et d'autres additifs connus dans l'art, notamment des additifs présentés ci-dessus en rapport avec le produit asséché, avec le composite d'élastomère séché, selon l'usage souhaité.

**[0108]** La présente invention concerne en outre un composite d'élastomère formé par

un ou plusieurs des procédés décrits dans le présent document de la présente invention.

**[0109]** Sauf indication contraire, toutes les proportions de matériau indiquées en pourcentage dans le présent document sont en pourcentage en poids.

**[0110]** La présente invention va être davantage clarifiée par les exemples suivants qui ne sont donnés qu'à titre illustratif.

## EXEMPLES DE SILICE

**[0111] Silice exemple 1.**

**[0112]** Les matériaux suivants sont placés dans un réacteur en acier inoxydable doté d'un système d'agitation à hélice et d'un chauffage à double enveloppe : (i) 660 litres d'eau, (ii) 11,8 kg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (électrolyte), (iii) 323 litres de silicate de sodium aqueux ayant un rapport en poids SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 3,45:1 et une densité à 20 °C de 1,230.

**[0113]** La concentration de SiO<sub>2</sub> dans le sédiment (ou le fond de la cuve) est alors de 77 g/l. Le mélange est chauffé à une température de 82 °C et l'agitation est maintenue. 395 litres d'acide sulfurique aqueux dilué ayant une densité à 20 °C de 1,050 sont ajoutés jusqu'à atteindre une valeur de pH de 7,5 dans le milieu de réaction (mesurée à la température de celui-ci). La température de la réaction est de 82 °C pendant les 15 premières minutes de la réaction ; elle est ensuite ajustée entre 82 °C et 95 °C pendant 15 minutes et maintenue à 95 °C jusqu'à la fin de la réaction.

**[0114]** Un total de 77 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-dessus et 106 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-dessus, sont ensuite ajoutés ensemble au milieu de réaction. L'ajout simultané d'acide et de silicate est effectué de telle manière que le pH du milieu de réaction pendant leur ajout soit maintenu en permanence à 7,5 +/- 0,1. Une fois la totalité du silicate introduit, l'introduction de l'acide dilué se poursuit pendant 5 minutes à un débit de 310 l/h. L'introduction de l'acide supplémentaire a ajusté le pH du milieu à une valeur de 5,0. Après un temps total de réaction fixé à 85 minutes, une pulpe de silice précipitée est obtenue. Elle est filtrée et lavée avec un filtre-presse, de façon à récupérer à la fin un gâteau de silice présentant une perte de poids au feu de 79 % (par conséquent, la proportion de solides secs est de 21 % en poids). Le gâteau de filtration est fluidifié par action mécanique. Après cette opération de désintégration, un gâteau pompable est produit ayant un pH de 6,3.

**[0115] Silice exemple 2.**

**[0116]** Un total de 10 litres d'eau purifiée est introduit dans un réacteur en acier inoxydable de 25 litres. La solution est amenée à 80 °C. La totalité de la réaction est effectuée à cette température. En agitant (350 tr/min, agitation à hélice), 80 g/l d'acide

sulfurique sont introduits jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 4.

**[0117]** Sont introduits simultanément dans le réacteur sur une période de 35 minutes, une solution de silicate de sodium (rapport en poids  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 3,52) ayant une concentration de 230 g/l et un débit de 76 g/min et de l'acide sulfurique d'une concentration égale à 80 g/l à un débit régulé de manière à maintenir le pH du milieu de réaction à une valeur de 4. Au bout de 30 minutes, la vitesse d'agitation a été ramenée à 450 tr/min.

**[0118]** À la fin des 35 minutes d'ajout simultané, l'introduction d'acide est arrêtée pour autant que le pH n'ait pas atteint une valeur égale à 9. Le flux de silicate est ensuite arrêté. Une maturation de 15 minutes à pH 9 suit. À la fin de la maturation, la vitesse d'agitation est amenée à 350 tr/min. Le pH est ensuite amené à une valeur de 8 par l'introduction d'acide sulfurique. Un autre ajout simultané est effectué pendant 40 minutes avec un débit de silicate de sodium de 76 g/min (même silicate de sodium que lors le premier ajout simultané) et un débit d'acide sulfurique d'une concentration égale à 80 g/l régulé de façon à maintenir le pH du milieu de réaction à une valeur de 8.

**[0119]** Après cet ajout simultané, le milieu de réaction est amené à un pH de 4 par l'ajout de 80 g/l d'acide sulfurique. Le milieu est amené à maturation pendant 10 minutes à pH 4. Un floculant FA 10 (polyoxyéthylène de masse molaire égale à  $5 \times 10^6$  g ; BASF-Wyandotte Corporation) 250 ml à 1 % est introduit à la 3e minute de la maturation. La bouillie est filtrée et lavée dans un vide (extrait sec de 16,7 %). Après dilution (extrait sec de 13 %), le gâteau de filtration obtenu est désintégré mécaniquement.

### **[0120] Silice exemple 3.**

**[0121]** Dans l'échantillon 3-1, un total de 43,5 m<sup>3</sup> d'eau chaude est introduit dans un bac et un verre soluble de sodium du commerce (module en poids 3,42, densité 1,348) est agité dans une quantité pour atteindre un pH de 8,5. Tout en maintenant une température de précipitation de 88 °C et un pH de 8,5, 16,8 m<sup>3</sup> du même verre soluble et de l'acide sulfurique (96 %) sont simultanément ajoutés pendant 150 minutes par des entrées à des côtés opposés du bac. Une teneur en solides de 100 g/l est produite. De l'acide sulfurique supplémentaire est ensuite ajouté jusqu'à obtenir un pH inférieur à 5. Les solides sont séparés dans des presses et lavés.

**[0122]** La même procédure est répétée pour l'échantillon 3-2, à la seule différence qu'une valeur de pH de 9,0 est maintenue dans le lot de précipitation initial et pendant la précipitation. Au bout de 135 minutes, une teneur en solides de 98 g/l est obtenue dans la suspension de précipitation.

**[0123]** La même procédure utilisée pour l'échantillon 3-2 est répétée pour l'échantillon 3-3, à la seule différence que la durée de précipitation est ramenée à 76 minutes et que la température de précipitation est ramenée à 80 °C. Au terme de ce délai, une teneur en solides de 100 g/l est obtenue dans la suspension de précipitation.

**[0124] Silice exemple 4.**

**[0125]** Pour préparer une bouillie de silice pré-traitée avec un agent de couplage, une solution aqueuse de silane est préparée en chargeant une cuve avec 4 grammes d'isopropanol, 2,36 grammes de bis-(3- triméthoxysilylpropyl) disulfide (TMSPD), qui est préparée en utilisant la procédure du brevet U.S. n° 5.440.064 et qui ne contient pratiquement pas de produits de condensation (6,0 % en poids de silice à charger par la suite) et 0,7 gramme d'acide acétique. Le mélange est ensuite agité vigoureusement à température ambiante tout en ajoutant lentement 96 grammes d'eau. Le mélange est ensuite agité pendant 15 minutes supplémentaires jusqu'à ce que la solution s'éclaircisse.

**[0126]** Dans une cuve séparée équipée d'un agitateur, 196 grammes de gâteau de silice fabriqué selon l'exemple de silice 1 (20 % de solides, le reste étant de l'eau) et 331 grammes d'eau sont chargés. Le mélange est ensuite agité pendant 15 minutes pour obtenir une dispersion complète du gâteau. Ensuite, la solution de silane aqueuse est ajoutée et agitée pendant 30 minutes supplémentaires. En utilisant une solution de NaOH à 25 %, le pH du mélange est amené à 7,5. Le mélange est ensuite chauffé à environ 70 °C pendant 4 heures tout en mélangeant en continu. Le produit est filtré et un matériau de silice silanisée contenant environ 20 % en poids de solides et environ 80 % de milieu aqueux est récupéré.

**[0127] Silice exemple 5.**

**[0128]** Pour préparer une solution de silice contenant environ 2 % en poids de silice, une résine échangeuse d'ions (Lewatit Monoplus 108 ; Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Allemagne) est activée dans une colonne par élution avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jusqu'à ce que le pH de l'éluant soit inférieur à 2. Elle est ensuite neutralisée en passant de l'eau désionisée au travers de la résine jusqu'à ce que la conductivité ionique de l'éluant soit de 5 µS/cm.

**[0129]** Dans une cuve de 2 l dotée d'un agitateur et d'une unité de refroidissement, 1 l de résine échangeuse d'ions humide et 225 g d'eau désionisée sont refroidis à 6 °C et vigoureusement mélangés. Ensuite, 550 g d'une solution de verre soluble au sodium avec 4,875 % en poids de SiO<sub>2</sub> sont préparés en diluant une solution de verre soluble au sodium du commerce (silicate alcalin 37/38 de Woellner GmbH, Ludwigshafen, Allemagne) avec de l'eau désionisée. Cette solution est ajoutée à une cuve par une pompe péristaltique à un débit de 23 ml/min. La température est maintenue en dessous de 12 °C. Au terme de l'ajout de verre soluble au sodium, le mélange est agité pendant 15 min à une température inférieure à 12 °C. La phase liquide est décantée de la résine et passée dans un entonnoir Buchner au travers d'un filtre (Whatmann, 0,7 µm). La solution est récupérée dans une bouteille de lavage de 5 l et caractérisée. Un total de 744,5 g de solution de silice ayant une teneur en solides de 2,21 % en poids (densité à 20 °C = 1,0116 kg/l, pH = 3,2) est obtenu. La teneur en SiO<sub>2</sub> est

ajustée à 1,94 % en poids avec de l'eau désionisée et la solution résultante est utilisée immédiatement pour enrober du noir de carbone.

**[0130]** Pour l'étape d'enrobage, 25,0 g de noir de carbone en flocons (norme ASTM N115 ; n° 12 = 147 mg/g ; Cabot Corporation, Boston, MA) sont dispersés dans 1 250 g d'eau désionisée par mélange à cisaillement à 25 000 tr/min pendant 5 minutes pour obtenir une dispersion contenant 2 % en poids de noir de carbone. La dispersion résultante est transférée dans une cuve en verre à enveloppe (2 l) équipée d'un thermostat et d'un agitateur. La température et le pH sont surveillés. L'agitation est démarrée et la bouillie est chauffée à 80 °C.

**[0131]** Pour obtenir un rapport SiO<sub>2</sub>/CB final de 0,35 dans le lot, 451,9 g de la solution de silice (1,94 % de SiO<sub>2</sub>, densité à 20 °C = 1,0099 kg/l) sont ajoutés par une pompe péristaltique à un débit de 15 g/min. Le pH est contrôlé et la dispersion est agitée pendant 5 minutes à 80 °C. Ensuite, le noir de carbone enrobé est séparé de la phase liquide par filtration sous vide. Le filtrat est caractérisé par un pH de 4,1 et une densité à 20 °C de 998,6 kg/l ; 0,1 % en poids de SiO<sub>2</sub> et une conductivité de 48,5 µS/cm.

**[0132]** Pour éliminer toute silice résiduelle, le produit solide est redispersé dans de l'eau désionisée (80 °C) et filtré jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage soit proche de celle de l'eau désionisée. Au total, 168,8 g de gâteau de filtration solide sont obtenus, comprenant 19,7 % de SiO<sub>2</sub> et de noir de carbone et environ 80 % d'eau (la teneur en silice est déterminée en incinérant le noir de carbone enrobé dans un four à moufle pendant 5 h à 600 °C). Le rapport SiO<sub>2</sub>/CB dans le produit est déterminé à 0,35 et le produit contenait 25 % en poids de silice sur la base du poids total du produit.

**[0133]** Les gâteaux de filtration humides obtenus dans les exemples de silice 1 à 5 sont ajustés avec de l'eau jusqu'à une teneur en solides comprise entre 10 et 25 % de silice, et remis en bouillie avec un agitateur mécanique. Éventuellement, la bouillie de silice résultante est broyée de façon à fluidifier la bouillie, à réduire l'agglomération des particules de silice, à contrôler la distribution de la taille des particules de silice et/ou à réduire la viscosité de la bouillie de silice. À ce stade, le matériau de silice peut être pompé sous forme de bouillie liquide. Tout broyage ou autre traitement mécanique de la silice peut être effectué en adaptant les techniques décrites ci-dessous dans les exemples de mélange-maître à des bouillies de silice jamais séchées fabriquées conformément aux exemples de silice 1 à 5 ci-dessus. De même, les bouillies de silice jamais séchées fabriquées conformément aux exemples de silice 1 à 5 peuvent être ajustées pour obtenir la teneur en solides, la concentration ionique, le pH et le degré de déstabilisation cibles par les techniques décrites ci-dessous dans les exemples de mélange-maître. La silice précipitée redélayée est pompée vers la zone de réaction d'un réacteur continu, tel que celui décrit dans le présent document et les figures. Les procédés décrits dans les exemples de mélange-maître ci-dessous (par ex., dans l'exemple 4) sont utilisés pour former le composite élastomère-silice comprenant des

particules de silice jamais séchée. Comme les particules de silice ont été englouties par des molécules de caoutchouc dans le latex avant le séchage, le compactage des particules et la liaison silice-silice peuvent être très réduits ou rendus insignifiants par rapport au procédé de mélange-maître par voie humide utilisant des matériaux de production de silice sèche. Les procédés décrits dans le présent document utilisant de la silice jamais séchée produisent des composites élastomère-silice ayant d'excellents niveaux de dispersion de silice, aux niveaux de la macrodispersion et de la microdispersion. L'excellente distribution de la silice entraîne une amélioration des propriétés de tenue, d'abrasion et d'autres propriétés mécaniques, après le mélangeage et la vulcanisation du composite élastomère-silice.

## EXEMPLES DE MÉLANGE-MAÎTRE

**[0134]** Dans ces exemples, le « latex de plantation » était du latex de plantation (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaisie) ayant une teneur en caoutchouc sec d'environ 30 % en poids. Le « latex concentré » était un latex concentré (degré élevé en ammoniac de Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaisie ou de Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio) dilué, sauf indication contraire, à environ 50 % pour une teneur en caoutchouc sec d'environ 30 % en poids en utilisant soit de l'eau pure, soit de l'eau contenant entre 0,6 % en poids et 0,7 % en poids d'ammoniac. Sauf indication contraire dans ces exemples de mélange-maître, la « silice » était de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP de Solvay USA Inc., Cranbury, NJ (anciennement Rhodia). En revanche, pour chaque exemple de mélange-maître ci-dessous, une bouillie de silice jamais séchée, préparée par un procédé des exemples de silice 1 à 5 décrits ci-dessus, peut être ajustée aux paramètres du premier fluide dudit exemple de mélange-maître, ou remplacée par celui-ci, avec un effet équivalent.

**[0135] Analyse thermogravimétrique.** Les niveaux réels de charge en silice ont été déterminés par analyse thermogravimétrique (TGA) suivant le procédé ISO 6231.

**[0136] Teneur en eau du produit.** Le matériau de test a été découpé en morceaux cotés et chargés dans une balance d'humidité (par ex., modèle MB35 et modèle MB45 ; Ohaus Corporation, Parsippany NJ) pour être mesuré. La teneur en eau a été mesurée à 130 °C pendant une durée comprise entre 20 et 30 minutes jusqu'à ce que l'échantillon testé ait atteint un poids uniforme.

**[0137] Potentiel zêta de la bouillie.** Dans ces exemples, le potentiel zêta des bouillies particulières a été mesuré en utilisant un ZetaProbe Analyzer™ de Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Floride USA. Avec une technologie électroacoustique multi-fréquence, le ZetaProbe mesure le potentiel zêta directement à des concentrations de particules pouvant atteindre 60 % en volume. L'instrument a d'abord été étalonné en utilisant le fluide d'étalonnage KSiW fourni par Colloidal Dynamics (2,5 mS/cm). Un échantillon de 40 g a ensuite été placé dans une coupelle de 30 ml en Teflon (référence n° A80031) avec un

agitateur, puis la coupelle a été placée sur une base d'agitation (référence n° A80051) à une vitesse d'agitation de 250 tr/min. La mesure a été effectuée en utilisant une sonde à immersion 173 dans un mode monopoint avec un cycle à 5 points à température ambiante (environ 25 °C). Les données ont été analysées en utilisant le logiciel ZP version 2.14c Polar™ fourni par Colloidal Dynamics. Les valeurs du potentiel zêta peuvent être négatives ou positives selon la polarité de charge des particules. L'amplitude du potentiel zêta correspond à la valeur absolue (par ex., une valeur de potentiel zêta de -35 mV a une amplitude supérieure à une valeur de potentiel zêta de -20 mV). L'amplitude du potentiel zêta reflète le degré de répulsion électrostatique entre des particules de charge similaire dans la dispersion. Plus l'amplitude du potentiel zêta est élevée, plus les particules dans la dispersion sont stables. Les mesures du potentiel zêta ont été prises sur des bouillies de silice particulaire préparées selon la description ci-dessous.

**[0138]** De la silice sèche a été pesée et combinée avec de l'eau désionisée en utilisant un baquet de 19 litres (5 gallons) et un mélangeur de laboratoire vertical à fort cisaillement avec un agitateur enveloppé (Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA ; fonctionnant entre 5 200 et 5 400 tr/min pendant 30 à 45 minutes). Une fois la silice grossièrement dispersée dans l'eau et capable d'être pompée, la bouillie de silice a été transférée par une pompe péristaltique (système Masterflex 7592-20 – entraînement et contrôleur, tête de pompe 77601-10 utilisant une tubulure I/P 73 ; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) dans une boucle de mélange avec un mélangeur en ligne rotor-stator à fort cisaillement (Silverson Model 150LB situé après la pompe péristaltique, fonctionnant à 60 Hz) dans un réservoir à cycle (cuve à orifice inférieur convexe de 113 litres (30 gallons)) et a été concassée pour décomposer encore les agglomérats de silice et tout granule de silice restant. La bouillie dans le réservoir à cycle a ensuite été mise en circulation dans la boucle de mélange à un débit de 2 l/min en utilisant la même pompe péristaltique pendant une durée suffisante pour une rotation d'au moins 5 à 7 fois le volume total de bouillie (>45 minutes) pour que tous les agglomérats de silice soient correctement concassés et dispersés. Un mélangeur vertical (Ika Eurostar power control visc-P7 ; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) avec une lame à ancre à faible cisaillement tournant à environ 60 tr/min a été utilisé dans le réservoir à cycle pour prévenir la gélification ou la sédimentation des particules de silice. Un acide (acide formique ou acide acétique, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) ou un sel (nitrate de calcium, chlorure de calcium, acétate de calcium ou sulfate d'aluminium, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) a été ajouté à la bouillie dans le réservoir à cycle après concassage. La quantité de silice dans la bouillie et le type et la concentration d'acide ou de sel sont indiqués dans les exemples spécifiques ci-dessous.

**[0139] Procédé illustratif A.** Aux endroits indiqués dans les exemples ci-dessous, un procédé a été exécuté en utilisant le procédé illustratif A. Dans le procédé A, de la silice sèche précipitée et de l'eau (eau du robinet filtrée pour retirer la matière particulaire) ont été



mesurées et combinées, puis concassées dans un broyeur à rotor-stator pour former de la bouillie de silice et la bouillie de silice a été encore concassée dans un réservoir d'alimentation en utilisant un agitateur et un autre broyeur à rotor-stator. La bouillie de silice a ensuite été transférée dans un réservoir à cycle équipé de deux agitateurs. La bouillie de silice a été remise en circulation depuis le réservoir à cycle dans un homogénéisateur, puis remise dans le réservoir à cycle. Une solution d'acide (acide formique ou acide acétique, qualité industrielle fournie par Kong Long Huat Chemicals, Malaisie) ou de sel (nitrate de calcium, qualité industrielle fournie par Mey Chern Chemicals, Malaisie) a ensuite été pompée dans le réservoir à cycle. La bouillie a été maintenue sous forme dispersée par agitation et, éventuellement, au moyen de la boucle de recirculation dans le réservoir à cycle. Après une période adaptée, la bouillie de silice a été introduite dans une zone de réaction confinée (13), telle que celle illustrée sur la figure 1a, au moyen d'un homogénéisateur. La concentration de silice dans la bouillie et la concentration d'acide ou de sel sont indiquées dans les exemples spécifiques ci-dessous.

**[0140]** Le latex a été pompé avec une pompe péristaltique (à moins d'environ 40 psig de pression) par la seconde entrée (11) dans la zone de réaction (13). Le débit de latex a été ajusté entre 300 et 1 600 kg de latex/h environ afin d'obtenir une cadence de production et des niveaux de charge en silice souhaités dans le produit résultant. La bouillie homogénéisée contenant l'acide ou le sel ou une combinaison d'acide et de sel, a été pompée sous pression depuis l'homogénéisateur vers une buse (diamètre interne (DI) compris entre 0 cm (0,060") et 0,33 cm (0,130") (3a), représentée par la première entrée (3) illustrée sur la figure 1(a), de telle sorte que la bouillie soit introduite en un jet à grande vitesse dans la zone de réaction. Au contact du latex dans la zone de réaction, le jet de bouillie de silice s'écoulant à une vitesse comprise de 25 m/s à 120 m/s a entraîné le latex s'écoulant entre 1 ms et 11 m/s. Dans des exemples selon des modes de réalisation de la présente invention, l'impact de la bouillie de silice sur le latex a provoqué un mélange intime des particules de silice avec les particules de caoutchouc du latex, et le caoutchouc a coagulé, transformant la bouillie de silice et le latex en un matériau comprenant une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice contenant de 40 à 95 % en poids d'eau, sur la base du poids total du matériau, piégée dans le matériau. Des ajustements ont été apportés au débit de bouillie de silice (500-1 800 kg/h) ou au débit de latex (300-1 800 kg/h), ou aux deux, pour modifier les rapports silice-caoutchouc (par ex., 15-180 phr de silice) dans le produit final et pour obtenir la cadence de production souhaitée. Les cadences de production (base de matière sèche) étaient comprises de 200 à 800 kg/h. Des teneurs en silice spécifiques (par analyse TGA) dans le caoutchouc après assèchement et séchage du matériau sont répertoriées dans les exemples ci-dessous.

**[0141] Procédé A Assèchement.** Le matériau a été déchargé de la zone de réaction à la pression atmosphérique à un débit compris entre 200 et 800 kg/h (poids sec) dans une

extrudeuse d'assèchement (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH). L'extrudeuse (D.I. de 21,59 cm (8,5 pouces)) était équipée d'une matrice ayant différentes configurations de boutons de perforation et actionnée à une vitesse de rotor typique comprise entre 90 et 123 tr/min, une pression de matrice comprise entre 400 et 1 300 psig et une puissance comprise entre 80 et 125 kW. Dans l'extrudeuse, le caoutchouc contenant la silice a été comprimé et l'eau extraite du caoutchouc contenant de la silice a été éjectée par un fût à fentes de l'extrudeuse. Un produit asséché contenant typiquement entre 15 et 60 % en poids d'eau a été obtenu à la sortie de l'extrudeuse.

**[0142] Procédé A Séchage et refroidissement.** Le produit asséché a été déposé dans un dispositif de mélangeage continu (mélangeur continu Farrel (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT ; avec 7 et 15 rotors) où il a été séché, mastiqué et mélangé avec 1 à 2 phr d'antioxydant (par ex., 6PPD de Flexsys, St. Louis, MO) et éventuellement un agent de couplage silane (par ex., silane NXT, fourni par Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY ; 8 % en poids de silane sur la base du poids de silice). La température de la chemise d'eau du FCM a été réglée à 100 °C et la température du FCM au niveau de l'orifice de sortie était comprise entre 140 et 180 °C. La teneur en humidité du composite d'élastomère mastiqué et asséché sortant du FCM était comprise entre 1 % en poids et 5 % en poids. Le produit a été encore mastiqué et refroidi dans un broyeur ouvert. Une feuille de caoutchouc du composite d'élastomère a été coupée directement depuis le broyeur ouvert, laminée et refroidie à l'air.

**[0143] Procédé illustratif B.** Aux endroits indiqués dans les exemples ci-dessous, un procédé illustratif a été effectué en utilisant le procédé illustratif B. Dans le procédé B, de la silice sèche a été pesée et combinée à de l'eau désionisée en utilisant un baquet de 19 litres (5 gallons) et un mélangeur de laboratoire vertical à fort cisaillement avec agitateur enveloppé (Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA ; fonctionnant entre 5 200 et 5 400 tr/min pendant 30 à 45 minutes). Une fois la silice grossièrement dispersée dans l'eau et capable d'être pompée, la bouillie de silice a été transférée par une pompe péristaltique (système Masterflex 7592-20 – entraînement et contrôleur, tête de pompe 77601-10 utilisant une tubulure I/P 73 ; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) dans une boucle de mélange avec un mélangeur en ligne rotor-stator à fort cisaillement (Silverson Model 150LB situé après la pompe péristaltique, fonctionnant à 60 Hz) dans un réservoir à cycle (cuve à orifice inférieur convexe de 113 litres (30 gallons)) et a été concassé pour décomposer encore les agglomérats de silice et tout granule restant. La bouillie dans le réservoir à cycle a ensuite été mise en circulation dans la boucle de mélange à un débit de 2 l/min pendant une durée suffisante pour une rotation d'au moins 5 à 7 fois le volume total de bouillie (>45 minutes) pour s'assurer que tous les agglomérats de silice ont été correctement concassés et distribués. Un mélangeur vertical (Ika Eurostar power control visc-P7 ; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) avec une lame à ancre à faible cisaillement tournant à environ

60 tr/min a été utilisé dans le réservoir à cycle pour prévenir la gélification ou la sédimentation des particules de silice. Un acide (acide formique ou acide acétique, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) ou un sel (nitrate de calcium, chlorure de calcium, acétate de calcium ou sel de sulfate d'aluminium, qualité réactif de Sigma Aldrich, St. Louis, MO) a été ajouté à la bouillie dans le réservoir à cycle après concassage. La quantité de silice dans la bouillie et le type et la concentration d'acide ou de sel sont indiqués dans le tableau 4 pour les exemples spécifiques ci-dessous.

**[0144]** Le latex a été pompé en utilisant une pompe péristaltique (système Masterflex 7592-20 – entraînement et contrôleur, tête de pompe 77601-10 utilisant une tubulure I/P 73 ; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) par une seconde entrée (11) et dans la zone de réaction (13) configurée de façon similaire à celle illustrée sur la figure 1(b). Le débit de latex a été ajusté d'environ 25 kg/h et environ 250 kg/h afin de modifier les rapports silice-caoutchouc des composites d'élastomère.

**[0145]** Une fois la silice bien dispersée dans l'eau, la bouillie a été pompée depuis le réservoir à cycle dans une pompe doseuse à diaphragme (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) par un amortisseur de pulsations (pour réduire l'oscillation de pression due à l'action du diaphragme) dans la zone de réaction ou le réservoir à cycle via un connecteur de recyclage en T. Le sens de la bouillie a été contrôlé par des clapets à bille pneumatiques, l'un dirigeant la bouillie vers la zone de réaction et l'autre la dirigeant vers le réservoir à cycle. Une fois la bouillie de silice prête à être mélangée avec le latex, la ligne alimentant la première entrée (3) vers la zone de réaction a été mise sous une pression comprise entre 100 et 150 psig en fermant les deux clapets. Le clapet à bille dirigeant la bouillie vers la zone de réaction a été ensuite ouvert et la bouillie sous pression a été amenée vers une buse (DI compris entre 0,05 cm (0,020") et 0,17 cm (0,070")) (3a) illustrée à la figure 1(b) à une pression initiale comprise entre 100 psig et 150 psig, de telle sorte que la bouillie a été introduite sous forme de jet à grande vitesse dans la zone de réaction. Au contact avec le latex dans la zone de réaction, le jet de bouillie de silice s'écoulant à une vitesse comprise entre 15 et 80 m/s a entraîné le latex s'écoulant entre 0,4 m/s et 5 m/s. Dans des exemples selon des modes de réalisation de la présente invention, l'impact de la bouillie de silice sur le latex a provoqué un mélange intime des particules de silice avec les particules de caoutchouc du latex, et le caoutchouc a coagulé, transformant la bouillie de silice et le latex en un composite d'élastomère comprenant des particules de silice et entre 40 et 95 % en poids d'eau piégée dans une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. Des ajustements ont été apportés au débit de bouillie de silice (de 40 à 80 kg/h) ou au débit de latex (de 25 à 300 kg de latex/h), ou aux deux, pour modifier les rapports silice-caoutchouc (par ex., entre 15 et 180 phr de silice) dans le produit final et pour obtenir les cadences de production souhaitées (entre 30 kg/h et 200 kg/h sur la base de matière sèche). Les teneurs spécifiques du rapport silice-caoutchouc (phr) après assèchement et séchage

sont répertoriées dans les exemples ci-dessous.

**[0146] Procédé B Assèchement.**

**[0147]** Le matériau déchargé depuis la zone de réaction a été recouvert et intercalé entre deux plaques d'aluminium à l'intérieur d'un bac. Le « sandwich » a été ensuite inséré entre deux plateaux d'une presse hydraulique. Avec une pression de 2 500 psig exercée sur les plaques d'aluminium, l'eau piégée à l'intérieur du produit de caoutchouc a été éliminée. Si nécessaire, la matière pressée a été pliée en un morceau plus petit et le procédé de pressage a été répété en utilisant la presse hydraulique jusqu'à ce que la teneur en eau du produit de caoutchouc soit inférieure à 40 % en poids.

**[0148] Procédé B Séchage et refroidissement.** Le produit asséché a été placé dans un mélangeur Brabender (300 cm<sup>3</sup>) pour séchage et mastication pour former un composite d'élastomère asséché et mastiqué. Une quantité suffisante de matériau asséché a été chargée dans le mélangeur pour recouvrir les rotors. La température initiale du mélangeur a été réglée sur 100 °C et la vitesse du rotor était généralement de 60 tr/min. L'eau restant dans le produit asséché a été convertie en vapeur et évaporée hors du mélangeur pendant le procédé de mélange. Comme le matériau dans le mélangeur s'est dilaté du fait de l'évaporation, le trop-plein de matériau a été éliminé selon les besoins. Un agent de couplage silane (silane NXT fournie par Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY ; 8 % en poids de silane sur la base du poids de silice) et/ou un antioxydant (6-PPD, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, Flexsys, St. Louis, MO) a été éventuellement ajouté au mélangeur à une température supérieure à 140 °C. Lorsque la température du mélangeur a atteint 160 °C, le matériau à l'intérieur du mélangeur a été maintenu à une température comprise entre 160 °C et 170 °C en faisant varier la vitesse du rotor pendant 2 minutes avant de décharger le matériau. Le composite d'élastomère mastiqué et asséché a ensuite été traité dans un broyeur ouvert. La teneur en humidité du matériau sorti du broyeur était généralement inférieure à 2 % en poids.

**[0149] Préparation des composés de caoutchouc.**

**[0150]** Le composite d'élastomère obtenu par le procédé A ou le procédé B a été composé selon la formulation du tableau A et la procédure décrite dans le tableau B. Pour les composites élastomère-silice dans lesquels du silane ou un antioxydant a été ajouté pendant le séchage, la composition de composés finale est celle indiquée dans le tableau A. La quantité de l'agent de couplage silane et/ou de l'antioxydant pendant la formulation a été ajustée en conséquence.

Tableau A

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

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

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

\*\*\* DiphénylGuanidine (Akrochem, Akron, OH)

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

NR = caoutchouc naturel S = comme indiqué

Tableau B

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

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

**[0151]** La vulcanisation a été effectuée dans une presse chauffée réglée à 150 °C pendant une durée déterminée par un rhéomètre à caoutchouc traditionnel (c'est-à-dire, T90 + 10 % de T90, où T90 est la durée pour obtenir 90 % de vulcanisation).

**[0152] Propriétés des composés de caoutchouc/silice.**

5 **[0153]** Les propriétés de traction des échantillons vulcanisés (T300 et T100, allongement de rupture, résistance à la traction) ont été mesurées selon la norme ASTM D-412. La tangente delta 60o a été déterminée en utilisant un balayage sous contrainte dynamique en torsion entre 0,01 % et 60 % à 10 Hz et 60 °C. La tangente  $\square_{\max}$  a été prise comme valeur maximale de la tangente  $\square$  dans cette plage de contraintes.

10 **[0154] Exemple 1.**

**[0155]** Une bouillie de silice avec 27,8 % en poids de silice Zeosil® 1165 a été préparée comme décrit ci-dessus pour la méthode de test du potentiel zêta de la bouillie. La bouillie a ensuite été diluée en utilisant soit de l'eau désionisée, soit un surnageant obtenu par l'ultracentrifugation des 27,8 % en poids de bouillie pour fabriquer une série de bouillies de silice à différentes concentrations de silice. Le potentiel zêta des différentes bouillies de silice a été mesuré pour montrer la relation entre la concentration de silice dans la bouillie et le potentiel zêta de la bouillie. Le potentiel zêta de la bouillie de silice, comme indiqué dans le tableau 1, semble dépendre de la concentration de silice lorsque la bouillie de silice est fabriquée en utilisant de l'eau désionisée. En revanche, comme indiqué dans le tableau 2, lorsque la bouillie a été diluée en utilisant le surnageant obtenu par l'ultracentrifugation des 27,8 % en poids de bouillie liquide, le potentiel zêta reste globalement le même aux différentes concentrations de silice.

Tableau 1

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

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage massique)	6 %	10 %	15 %	20 %	22 %	25 %
Potentiel zêta (mV)	-46,4	-42,7	-39,6	-36,2	-34,7	-32,3
pH	5,19	5,04	4,92	4,86	4,83	4,77

Tableau 2

Potentiel zêta de la bouillie de silice obtenue par la dilution de

- 5 27,8 % en poids de bouillie de silice en utilisant le surnageant des 27,8 % en poids de bouillie de silice.

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

- 10 [0156] Ce résultat montre qu'une augmentation de l'amplitude du potentiel zêta lorsque de telles bouillies de silice sont diluées avec de l'eau désionisée est principalement due à la réduction de la force ionique de la bouillie. Les ions de la bouillie de silice sont supposés provenir des sels résiduels présents dans la silice issue du procédé de fabrication des particules de silice. L'amplitude élevée du potentiel zêta des bouillies de silice (toujours supérieur à 30 mV) indique que la silice a une stabilité électromagnétique élevée dans la
- 15 bouillie.

[0157] Exemple 2.

- 20 [0158] L'effet de l'ajout de sel ou d'acide à différentes concentrations à des bouillies de silice sur le potentiel zêta de ces bouillies est décrit dans le tableau 3. Les bouillies ont été préparées dans de l'eau désionisée par la méthode de test Slurry Zeta Potential décrite ci-dessus. Les données résumées dans le tableau 3 décrivent la dépendance du potentiel zêta des bouillies liquides de silice et des bouillies liquides de silice déstabilisée sur la concentration de silice, la concentration de sel et la concentration d'acide. L'ajout de sel ou d'acide à la bouillie de silice réduit l'amplitude du potentiel zêta et ainsi la stabilité de la
- 25 bouillie de silice. Comme indiqué dans le tableau 3, le potentiel zêta dépend principalement de la concentration de sel ou d'acide dans la bouillie ou la bouillie déstabilisée et non de la concentration de silice.



Tableau 3

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

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage en poids)	[CaCl <sub>2</sub> ] (mM)	[acide acétique] (mM)	[acide formique] (mM)	Zêta (mV)	pH
22,0	0	0	0	-34,4	4,80
6,0	0	0	0	-45,0	ND
22,0	10,6	0	0	-24,2	4,49
22,0	29,7	0	0	-17,0	4,27
22,0	51,1	0	0	-14,6	4,17
22,0	105	0	0	-9,2	ND
22,0	155	0	0	-6,4	ND
6,0	4,6	0	0	-29,9	ND
6,0	10,4	0	0	-23,4	ND
6,0	27,6	0	0	-18,5	ND
6,0	46,4	0	0	-15,4	ND
6,0	140	0	0	-7,7	ND
22,0	0	98	0	-23,6	3,72
22,0	0	192	0	-21,4	3,65
22,0	0	564	0	-17,1	3,26
22,0	0	1 857	0	-12,7	ND
6,0	0	27	0	-33,6	3,84
6,0	0	45	0	-29,9	3,68
6,0	0	174	0	-22,1	3,38
6,0	0	431	0	-18,9	3,61
22,0	0	0	118	-15,3	3,17

Concentration de silice dans la bouillie (pourcentage en poids)	[CaCl <sub>2</sub> ] (mM)	[acide acétique] (mM)	[acide formique] (mM)	Zêta (mV)	pH
22,0	0	0	197	-14,2	2,96
22,0	0	0	731	-10,7	2,46
22,0	0	0	1 963	-6,5	2,04
6,0	0	0	36	-17,7	3,07
6,0	0	0	42	-17,4	3,04
6,0	0	0	168	-14,6	2,62
6,0	0	0	456	-11,4	2,29
22,0	10,7	0	130	-12,9	3,04
22,0	26,6	0	248	-9,0	2,78
22,0	101	0	978	-3,1	2,10
6,0	4,7	0	36	-15,9	3,12
6,0	46,4	0	224	-10,1	2,41

ND = non déterminé.

**[0159]** Les résultats indiqués dans le tableau 3 décrivent la dépendance du potentiel zêta des bouillies de silice et des bouillies de silice déstabilisée sur la concentration d'acide acétique et la concentration de silice. Les données montrent que les valeurs du potentiel zêta dépendent plus de la concentration d'acide que de la concentration de silice. Une relation similaire entre le potentiel zêta et la concentration d'acide et la concentration de silice est observée avec l'acide formique. À une concentration donnée, l'acide formique réduit plus l'amplitude du potentiel zêta que l'acide acétique. Comme indiqué dans le tableau 3, une combinaison d'acide formique et de chlorure de calcium a été efficace pour réduire l'amplitude du potentiel zêta. Les résultats indiqués dans le tableau 3 montrent que la stabilité des particules de silice dans la bouillie peut être efficacement réduite par l'ajout d'agents de déstabilisation, comme un acide ou un sel ou une combinaison d'acide et de sel. Des résultats similaires ont été obtenus avec le nitrate de calcium et l'acétate de calcium.

**[0160] Exemple 3.**

**[0161]** Dans cet exemple, l'importance de la déstabilisation de la dispersion des particules de

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

#### **[0162] Exemple 3-A :**

**[0163]** Premier fluide : Une dispersion aqueuse déstabilisée de 25 % en poids de silice avec 6,2 % en poids (ou M) d'acide acétique a été préparée comme décrit dans le procédé B ci-dessus. Le potentiel zêta de la bouillie déstabilisée était de -14 mV, ce qui indique que la bouillie était déstabilisée de façon significative par l'acide. La bouillie déstabilisée de silice a été pompée en continu sous pression dans la première entrée (3).

**[0164]** Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la seconde entrée (11).

**[0165]** Le premier fluide a percuté le deuxième fluide dans la zone de réaction.

**[0166]** Résultats : Une inversion de phase liquide-solide s'est produite dans la zone de réaction lorsque la bouillie déstabilisée de silice et le latex ont été intimement mélangés par l'entraînement du flux de latex à vitesse lente dans le jet à grande vitesse de bouillie

déstabilisée de silice. Pendant le procédé d'entraînement, la silice a été intimement distribuée dans le latex et le mélange a coagulé en une phase solide qui contenait entre 70 % en poids et 85 % en poids d'eau. De ce fait, un flux d'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice en forme de ver ou de corde a été obtenu à la sortie de la zone de réaction (15). Le composite était élastique et pouvait être étiré jusqu'à 130 % de la longueur initiale sans rompre. L'analyse TGA sur le produit séché a montré que le composite d'élastomère contenait 58 phr de silice.

### **[0167] Exemple 3-B :**

**[0168]** Premier fluide : Une dispersion aqueuse déstabilisée de 25 % en poids de silice avec 6,2 % en poids d'acide acétique a été préparée selon le procédé B décrit ci-dessus. Le potentiel zêta de la bouillie était de -14 mV, ce qui indique que la bouillie était déstabilisée de façon significative par l'acide. La bouillie déstabilisée de silice a été pompée en continu sous pression dans la première entrée (3).

**[0169]** Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la seconde entrée (11).

**[0170]** Troisième fluide : De l'eau désionisée a été également injectée dans la zone de réaction par la troisième entrée (14) à un débit volumétrique de 60 l/h et une vitesse de 1,0 m/s.

**[0171]** Les trois fluides sont entrés en contact et se sont percutés dans la zone de réaction.

**[0172]** Résultats : Une inversion de phase liquide-solide s'est produite dans la zone de réaction et une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice en forme de corde ou de ver a été obtenue par la sortie de la zone de réaction. Une quantité significative de liquide trouble contenant de la silice et/ou du latex s'est écoulée par la sortie (7) avec la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice. La phase continue de caoutchouc contenant de la silice contenait d'environ 70 % en poids et environ 75 % en poids d'eau sur la base du poids du composite. L'analyse TGA sur le produit séché a montré que le composite d'élastomère contenait 44 phr de silice. Ainsi, l'ajout d'eau par la troisième entrée a eu un impact négatif sur le procédé, donnant lieu à un produit ayant une teneur plus faible en silice (44 phr contre 58 phr dans l'exemple 3-A) et à des déchets importants.

### **[0173] Exemple 3-C :**

**[0174]** Premier fluide : Une solution aqueuse d'acide acétique à 10 % en poids sans silice a été préparée. Une alimentation continue de fluide acide a été pompée avec une pompe péristaltique à un débit volumétrique de 60 l/h par la troisième entrée (14) dans la zone de réaction à une vitesse de 1,0 m/s au moment de l'entrée dans la zone de réaction.

**[0175]** Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la

deuxième entrée (11) avec une pompe péristaltique à une vitesse de 1,8 m/s et à un débit volumétrique de 106 l/h.

**[0176]** Les deux fluides sont entrés en contact et se sont percutés dans la zone de réaction.

**[0177]** Résultats : Une phase collante de caoutchouc solide en forme de ver a été formée.

5 L'analyse TGA sur le produit séché a montré que la phase de caoutchouc solide ne contenait pas de silice.

### **[0178] Exemple 3-D :**

10 **[0179]** Premier fluide : Une dispersion aqueuse déstabilisée de 25 % en poids de silice sans acide acétique a été préparée selon le procédé B décrit ci-dessus. La bouillie de silice a été pompée sous pression continue et introduite par la première entrée (3) à un débit volumétrique de 60 l/h et à une vitesse de 80 m/s au point d'entrée dans la zone de réaction. Le potentiel zêta de la bouillie était de -32 mV, ce qui indique que la silice était dispersée de façon stable dans la bouillie. Ainsi, dans cet exemple 3-D, la bouillie de silice n'a pas été  
15 déstabilisée par l'ajout d'acide à la bouillie avant l'impact avec le fluide de latex.

**[0180]** Deuxième fluide : Du latex d'élastomère a été introduit dans la zone de réaction par la deuxième entrée (11) avec une pompe péristaltique à une vitesse de 1,8 m/s et à un débit volumétrique de 106 l/h.

20 **[0181]** Troisième fluide : Après une période initiale de flux continu des premier et second fluides, une solution aqueuse d'acide acétique à 10 % en poids a été injectée par la troisième entrée (14) dans la zone de réaction à un débit volumétrique passant de 0 à 60 l/h et à une vitesse passant de 0 à 1,0 m/s. Les trois fluides se sont percutés et mélangés dans la zone de réaction.

25 **[0182]** Résultats : Initialement, avant l'injection d'acide, aucune phase continue de caoutchouc contenant de la silice ne s'était formée et seul un liquide trouble était observé par la sortie (15) de la zone de réaction. Lors de l'injection d'acide dans la zone de réaction (13), une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice a commencé à se former à mesure de l'augmentation du flux d'acide acétique par la troisième entrée de 0 à 60 l/h. Les matériaux s'écoulant par la sortie contenaient encore une quantité significative de  
30 liquide trouble, ce qui indique une quantité importante de déchet. L'analyse TGA du produit sec a montré que la phase continue de caoutchouc contenant de la silice formée dans ce cycle expérimental ne contenait que 25 phr de silice. Compte tenu des conditions de production sélectionnées et de la quantité de silice utilisée, si la silice avait été incorporée de façon importante dans la phase de caoutchouc contenant de la silice, comme dans l'exemple  
35 3-A, la silice aurait donné lieu à une phase de caoutchouc contenant de la silice comprenant un excès de 50 phr de silice.

**[0183]** Ces expériences montrent que la bouillie de silice doit être déstabilisée avant l'impact initial avec le latex d'élastomère afin d'obtenir la phase continue de caoutchouc contenant de

la silice souhaitée. L'exemple 3-A a permis d'obtenir ce que l'on peut considérer comme une capture efficace de la silice dans la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice, tandis que l'exemple 3-D illustre un procédé comparatif utilisant une bouillie de silice initialement stable et ayant une efficacité inférieure de moitié à l'efficacité de l'exemple 3-A utilisant une bouillie de silice initialement déstabilisée. L'observation d'un liquide trouble quittant le point de sortie de la zone de réaction indique un mélange insuffisant de la silice avec le latex et une proportion inférieure de silice capturée dans la phase continue de caoutchouc. En théorie, dans les procédés comparatifs 3B et 3D, la déstabilisation des fluides a été insuffisante pendant le mélange. Les résultats indiquent en outre que la capture insuffisante de la silice s'est produite lorsqu'un fluide supplémentaire a été ajouté alors que le premier fluide et le deuxième fluide étaient en train de se mélanger ; de telles conditions de procédé génèrent des quantités indésirables de déchet.

#### [0184] Exemple 4.

[0185] Dans ces exemples, le procédé selon différents modes de réalisation de l'invention a été exécuté dans l'appareil illustré sur la figure 1 ((a) ou (b)) dans différentes conditions comme décrit dans le tableau 4, en utilisant le procédé A ou le procédé B décrit ci-dessus. Les conditions de fonctionnement ont été sélectionnées pour obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice avec les rapports silice-caoutchouc indiqués dans le tableau 4 (de plantation = plant.).

Tableau 4

Ex.	Procédé A/B	Conc. de silice <sup>a</sup> dans la bouillie (% en en	Type de latex	Teneur en caoutchouc dans le latex (DRC) (% en poids)	% en poids de NH <sub>3</sub> dans le latex	Type de sel	Conc. de sel dans la bouillie (% en poids)	Potentiel zêta (est.) <sup>b</sup> (mV)
4-1	A	20	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	-12,2
4-2	B	25	Conc.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75	-13,9
4-3	B	25	Plant	33	0,60	S/O	0,00	-10,5
4-5	A	18,	Conc.	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,39	-18,4
4-6	B	20	Conc.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-1,8
4-7	A	20,	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12,2
4-8	A	10,	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	-17,1

Ex.	Procé dé A/B	Conc. de silice <sup>a</sup> dans la bouil lie (% en en	Type de latex	Teneur en caout- chouc dans le latex (DRC) (% en poids)	% en poids de NH <sub>3</sub> dans le latex	Type de sel	Conc. de sel dans la bouillie (% en poids)	Potentiel zêta (est.) <sup>b</sup> (mV)
4-9	A	10,	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	-17,1
4-10	A	20,	Plant	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12,2
4-11	A	20,	Plant	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12,2
4-12	A	20,	Plant	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,3	-10,6
4-13	A	10,	Plant	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	-15,4
4-14	A	10,	Plant	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	-15,4
4-15	A	20,	Conc.	31,9	0,53	S/O	0	-15,1
4-16	A	10,	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,55	-6,6
4-17	A	20,	Plant	32,7	0,33	S/O	0	-17,6
4-18	A	20,	Plant	32,7	0,33	S/O	0	-17,6
4-19	A	20,	Plant	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
4-20	A	20,	Plant	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
4-21	A	20,	Plant	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
4-22	A	16,	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-1,8
4-23	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,60	-12,8
4-24	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	-10,6
4-25	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	-10,4
4-26	A	19,	Plant	32,8	0,66	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,90	-12,9
4-27	A	19,	Plant	32,8	0,66	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,90	-12,9
4-28	B	25	Conc.	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75	-13,9
4-29	B	25	Plant	33,0	0,60	S/O	0,00	-9,8
4-30	B	25	Conc.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,50	-6,9
4-31	B	25	Plant	33,0	0,60	S/O	0,00	-7,7

Ex.	Procédé A/B	Conc. de silice <sup>a</sup> dans la bouillie (% en en	Type de latex	Teneur en caout- chouc dans le latex (DRC) (% en poids)	% en poids de NH <sub>3</sub> dans le latex	Type de sel	Conc. de sel dans la bouillie (% en poids)	Potentiel zêta (est.) <sup>b</sup> (mV)
4-32	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0,00	-10,6
4-33	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0,00	-10,4
4-34	B	25	Conc.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,00	-9,5
4-35	A	18,	Conc.	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,22	-22,0
4-36	B	25	Conc.	31	0,60	S/O	0,00	-13,7
4-37	B	25	Conc.	31,0	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,52	-12,8
4-38	A	15,	Plant	32,8	0,66	S/O	0,00	-11,3
4-39	A	16,	Conc.	30,6	0,68	S/O	0,00	-16,5
4-40	B	25	Conc.	30,9	0,30	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,04	-5,0
4-41	B	15	Conc.	30,5	0,27	S/O	0,00	-20,0
4-42	B	25	Conc.	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,59	-3,0
4-43	B	25	Conc.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	-12,1

S/O = sans objet

- a. Les exemples 4-6 et 4-22 ont utilisé de la silice Agilon 454 (silice précipitée traitée avec des agents de couplage silane, fournis par PPG Industries Inc.). Les exemples 4-24 et 4-32 ont utilisé de la silice Zeosil® 175GR (silice conventionnelle précipitée de Solvay S.A.). Les exemples 4-25 et 4-33 ont utilisé de la silice Zeosil® Premium 200MP (HDS avec une grande surface de contact de 200 m<sup>2</sup>/g, fournie par Solvay S.A.). L'exemple 4-41 a utilisé de la silice Hi-Sil® 243LD (fournie par PPG Industries Inc, et l'exemple 4-42 a utilisé de la silice Agilon 400 (fournie par PPG Industries Inc). Dans tous les autres exemples, de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP a été utilisée. L'exemple 4-38 comprenait 1,5 % en poids (sur la base du poids total de bouillie) de noir de carbone N134 (Cabot Corporation) dans de la bouillie de silice.
- b. Les valeurs du potentiel zêta ont été estimées par interpolation des courbes déterminées expérimentalement de la dépendance du potentiel zêta par rapport à la concentration du sel ou de l'acide des bouillies de la même qualité de silice.



Tableau 4 (suite)

Ex.	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie (% en poids)	Rapport molaire acide/ $\text{NH}_3$	Vitesse de la buse d'entrée <sup>e</sup> (m/s)	Charge réelle de silice (phr)	Débit de bouillie <sup>d</sup> (l/h)	Débit de latex <sup>d</sup> (l/h)	Rapport du débit bouillie-latex (v/v)
4-1	S/O	0	0,00	49	38,4	540	703	0,77
4-2	S/O	0	0,00	75	86,3	60	59	1,01
4-3	formique	2,5	1,45	11	69	60	76	0,79
4-4	S/O	0	0	50	26	788	1 541	0,51
4-5	S/O	0	0	47	45,6	827	1 112	0,74
4-6	S/O	0	0,00	76	49,2	60	56	0,94
4-7	S/O	0	0,00	75	54,8	828	593	1,40
4-8	S/O	0	0,00	78	29,5	950	805	1,18
4-9	S/O	0	0,00	78	63,6	950	379	2,51
4-10	S/O	0	0,00	76	45,4	738	794	0,93
4-11	S/O	0	0,00	76	76,9	738	491	1,50
4-12	S/O	0	0,00	76	38,2	738	938	0,79
4-13	S/O	0	0,00	78	52	950	484	1,96
4-14	S/O	0	0,00	78	77,8	950	300	3,17
4-15	acétique	4,70	4,01	75	25,4	828	593	1,40
4-16	acétique	2,35	3,21	78	18,1	950	403	2,36
4-17	acétique	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14
4-18	acétique	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43
4-19	acétique	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14
4-20	acétique	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86
4-21	acétique	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64

Ex.	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie (% en poids)	Rapport molaire acide/NH <sub>3</sub>	Vitesse de la buse d'entrée <sup>e</sup> (m/s)	Charge réelle de silice (phr)	Débit de bouillie <sup>d</sup> (l/h)	Débit de latex <sup>d</sup> (l/h)	Rapport du débit bouillie-latex (v/v)
4-22	S/O	0	0,00	117	46,6	966	773	1,25
4-23	S/O	0	0,00	75	50,4	60	68	0,88
4-24	formique	2,5	2,93	6 475	60	5 160	81	0,74
4-25	formique	2,6	2,34	75	47	60	103	0,58
4-26	S/O	0	0,00	103	110	1 639	827	1,98
4-27	S/O	0	0,00	119	175	1 902	648	2,94
4-28	S/O	0	0,00	75	86,3	60	59	1,01
4-29	formique	3,2	1,45	21	97	60	97	0,62
4-30	S/O	0	0	19	138	60	43	1,38
4-31	formique	7,1	1,45	29	27	60	214	0,28
4-32	formique	2,5	4,19	75	ND	60	57	1,06
4-34	S/O	0	0,00	19	122	60	37	1,63
4-35	S/O	0	0,00	87	ND	1 090	932	1,17
4-36	acétique	6,2	1,82	64	58	60	114	0,53
4-37	formique	0,9	1,47	29	ND	60	57	1,06
4-38	formique	2,0	1,59	41	44	800	626	1,28
4-39	acétique	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08
4-40	S/O	0	0,00	29	ND	60	88	0,68
4-41	acétique	1,8	4,11	77	29	60	30	2,02
4-42	S/O	0	0	75	70,9	60	58	1,04
4-43	S/O	0	0	75	ND	60	142	0,42

ND = non déterminé, S/O = sans objet.

c. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de

réaction (13) avant d'entrer en contact avec le latex.

- d. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.

5

**[0186]** Dans tous les exemples, à l'exception des exemples 4-13 et 4-14, les conditions de fonctionnement sélectionnées ont permis d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice sous une forme cylindrique grossière. Le produit contenait une quantité importante d'eau, était élastique et compressible, et a expulsé l'eau et les solides retenus après compression manuelle. Le matériau solide pouvait être étiré, par exemple, le matériau de l'exemple 4-17 pouvait être étiré ou allongé de 130 à 150 % de sa longueur, sans se rompre. Les particules de silice étaient uniformément distribuées dans une phase continue de caoutchouc et ce produit était sensiblement dépourvu de particules de silice libres et de grains de silice plus gros sur les surfaces extérieure et intérieure. Dans certains des exemples (4-13 et 4-14), les conditions de fonctionnement sélectionnées ont permis d'obtenir un produit semi-solide ayant une consistance de pâte, comprenant une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice. À l'examen visuel, on a observé des particules de silice piégées à l'intérieur du produit, mais uniformément distribuées dans la phase de caoutchouc. Le matériau semi-solide a expulsé l'eau et la teneur en solides retenus pendant la suite du traitement dans une ou plusieurs opérations ultérieures sélectionnées pour développer le matériau de type pâte en une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice. Pour la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice, non seulement la silice doit être déstabilisée (par ex., par un traitement préalable avec des acides et/ou des sels), mais les débits volumétriques de la bouillie de silice par rapport au latex doivent être ajustés non seulement pour obtenir un rapport silice-caoutchouc souhaité (phr) dans le composite d'élastomère, mais également pour équilibrer le degré de déstabilisation de la bouillie avec la cadence de mélange de la bouillie et du latex et la vitesse de coagulation des particules de caoutchouc de latex. Grâce à ces ajustements, comme la bouillie de silice entraînait le latex, distribuant intimement les particules de silice dans le caoutchouc, le caoutchouc dans le latex est devenu une phase continue solide ou semi-solide en une fraction de seconde après combinaison des fluides dans le volume confiné de la zone de réaction. Ainsi, le procédé a formé des composites uniques élastomère-silice au moyen d'une étape d'impact continu des fluides à une vitesse suffisante, des concentrations et des volumes liquides/solides sélectionnés et des débits de liquide ajustés pour distribuer uniformément et intimement la silice particulaire fine dans le latex et, parallèlement, pendant l'exécution d'une telle distribution, pour donner lieu à une inversion de phase liquide-solide du caoutchouc.

**[0187] Exemple 5.**

**[0188]** Dans ces exemples comparatifs, les mêmes étapes de base et le même appareil que ceux de l'exemple 4 ont été utilisés (procédé A ; figure 1(a)), mais la combinaison des conditions du procédé sélectionnées pour chacun des exemples comparatifs du tableau 5 n'a pas permis de créer une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide et un composite élastomère-silice n'a pas pu être obtenu. Le tableau 5 ci-dessous indique la concentration de silice dans la bouillie et la concentration d'acide acétique ou de nitrate de calcium, ainsi que d'autres détails de ces exemples.

10

Tableau 5

Ex. Comp.	Procédé A/B	Conc. de silice dans la bouillie (% en poids)	Type de latex	Teneur en caoutchouc du latex (DRC) (% en poids)	% en poids de $\text{NH}_3$ du latex (% en poids)	Type de sel	Conc. sel dans la bouillie (% en poids)	Conc. d'acide acétique dans la bouillie (% en poids)	Rapport molaire acide/ $\text{NH}_3$
5-1	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,22	S/O	0
5-2	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,48	S/O	0
5-3	A	20,0	Plant.	32,7	0,35	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1	S/O	0
5-4	A	20,0	Plant.	32,7	0,35	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,3	S/O	0
5-5	A	10,0	Plant.	32,7	0,35	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,65	S/O	0
5-6	A	20,0	Conc.	31,9	0,53	S/O	0	4,70	0,66
5-7	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	S/O	0	2,80	0,98
5-8	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	0	0,00
5-9	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	S/O	0	0	0,00
5-10	A	18,5	Conc.	30,6	0,70	S/O	0	0	0,00
5-11	B	20	Conc.	30,5	0,27	S/O	0	0	0,00
5-12	A	16,0	Conc.	31,9	0,53	S/O	0	0	0,00

Tableau 5 (suite)

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

S/O = sans objet

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

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

c. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.

d. Les exemples 5-11 et 5-12 ont utilisé de la silice Agilon® 454.

**[0189]** Les exemples 5-8, 5-9 et 5-10 montrent que sans pré-déstabilisation de la silice dans la bouillie, la phase continue de caoutchouc contenant de la silice a été produite, même lorsque l'utilisation des étapes de procédé restantes ont été utilisées selon les modes de

réalisation de la présente invention. Les exemples comparatifs 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6 et 5-7 montrent que même avec une déstabilisation préalable dans la bouillie (potentiel zêta de la silice inférieur à 25 mV), une phase continue de caoutchouc contenant de la silice n'a pas pu être obtenue avec la combinaison des débits volumétriques relatifs et le degré de dilution de l'agent de déstabilisation (par ex.,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ou acide acétique) dans la zone de réaction lorsque les fluides ont été mélangés. Sans être lié à une théorie quelconque, on peut avancer qu'une telle concentration faible de l'agent de déstabilisation dans le mélange de bouillie et de latex dans la zone de réaction peut réduire la vitesse de coagulation des particules de caoutchouc de latex de sorte qu'une phase continue de caoutchouc n'a pas pu être formée dans le temps de résidence court dans la zone de réaction. Dans l'exemple comparatif 5-1 avec 18,5 % en poids de bouillie de silice déstabilisée et 30,6 % en poids de concentré de latex DRC, un rapport des débits relatifs de la bouillie déstabilisée et du latex a été réglé sur 0,73 (V/V) pour fournir un rapport silice-caoutchouc de 50 phr dans la zone de réaction. En théorie, les particules de caoutchouc de latex n'ont pas coagulé dans le temps de résidence de 0,48 seconde du mélange dans la zone de réaction à un rapport de débit volumétrique relativement faible de la bouillie déstabilisée par rapport au latex, moyennant quoi la concentration d'origine de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  de 14,8 mM dans la bouillie de silice déstabilisée a été diluée de 58 % à 6,2 mM dans la zone de réaction. Ainsi, il n'a pas été possible dans ces conditions pour produire une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice comprenant 50 phr de silice. En revanche, lorsqu'une concentration élevée de sel (par ex., 0,5 % en poids pour l'exemple de l'invention 4-8 contre 0,22 % en poids pour l'exemple comparatif 5-1) a été utilisée (potentiel zêta de -17,1 mV contre -22 mV) et que le rapport de débit volumétrique de la bouillie par rapport au latex a été réglé sur 0,73 pour obtenir un produit de caoutchouc adéquat contenant 50 phr de silice, un produit adéquat a été obtenu. L'exemple comparatif 5-3 montre qu'une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice n'a pas pu être obtenue à des réglages de 40 phr de silice et un rapport des débits volumétriques bouillie-latex de plantation de 0,57 (V/V), tandis que de tels produits ont été obtenus lorsque le rapport des débits était de 0,93 et de 1,50, formant ainsi un composite d'élastomère avec 45,4 phr et 76,9 phr de silice, respectivement (exemples de l'invention 4-10 et 4-11). Les rapports de débit volumétrique bouillie-latex plus élevés dans les exemples de l'invention 4-10 et 4-11 ont donné lieu à une moindre dilution du sel dans la zone de réaction que dans l'exemple comparatif 5-3, produisant ainsi une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice. La concentration de sel dans la bouillie de silice déstabilisée à 18,5 % de l'exemple comparatif 5-2 était de 0,48 % avec un potentiel zêta de -17 mV, indiquant un degré de déstabilisation à la mesure de ceux des exemples de l'invention 4-4 (-14,1 mV) et 4-5 (-18,4 mV), mais aucune phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice n'a été formée à un réglage de production de teneur en silice de 30 phr

avec le concentré de latex à un rapport de débit relativement faible sélectionné pour l'exemple comparatif 5-2. Sans souhaiter être lié à une quelconque théorie, on estime qu'une dilution trop importante du sel et/ou de la bouillie de silice déstabilisée par du concentré de latex dans la zone de réaction dans l'exemple comparatif 5-2 a réduit le taux de coagulation des particules de latex de caoutchouc dans la zone de réaction dans une telle mesure qu'une phase continue de caoutchouc cohérent ne se formerait pas dans le temps de résidence de 0,36 seconde dans la zone de réaction.

**[0190]** Lors du mélange de latex de plantation avec 10 % en poids de bouillie de silice déstabilisée par du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à 0,65 % (potentiel zêta à -15,4 mV), l'exemple comparatif 5-5 n'a pas produit de phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice à un rapport silice-caoutchouc de 60 phr et un rapport de débit volumétrique bouillie-latex de 0,57. Ces conditions n'ont pas fourni suffisamment de sel et/ou de bouillie déstabilisée dans la zone de réaction pour une coagulation rapide des particules de latex de caoutchouc dans la zone de réaction. En général, soit le degré de déstabilisation de la bouillie silice et/ou le rapport de débit bouillie-latex adéquat pour coaguler le concentré de latex ne sont pas suffisants pour coaguler le latex de plantation.

**[0191]** Des résultats ont été obtenus lorsque de l'acide a été utilisé pour déstabiliser la bouillie des exemples comparatifs 5-6 et 5-7 et l'exemple de l'invention 4-17, respectivement. Lorsque de l'acide a été utilisé comme unique agent pour déstabiliser la bouillie, un seuil préféré du rapport molaire acide-ammoniac dans le mélange de la bouillie et du latex dans la zone de réaction, en dessous duquel la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ne peut pas se former dans la zone de réaction, a été défini. Dans ces expériences, le seuil du rapport molaire acide-ammoniac qui est souhaité a toujours été supérieur à 1,0, ce qui a fait que le pH du produit sortant la zone de réaction était acide. Dans le cas des exemples comparatifs 5-6 et 5-7, les réglages de production du rapport silice-caoutchouc de 20 phr à de 25 phr respectivement, les rapports de débit volumétrique bouillie-latex relativement bas de 0,28 à 0,36 ont été utilisés, respectivement. A ces rapports de débit bas, la bouillie acide n'a pas été suffisamment acide pour neutraliser l'ammoniac dans le latex. Les rapports molaires acide-ammoniac pour les exemples comparatifs 5-6 et 5-7 étaient respectivement de 0,66 et de 0,98. Dans les deux cas, seul un liquide trouble a été vaporisé hors de la zone de réaction. Au contraire, pour l'exemple de l'invention 4-17, un rapport de débit volumétrique bouillie-latex plus élevé de 1,14 a été utilisé pour obtenir une charge de silice de 54,8 phr par l'ajout d'une quantité suffisante d'acide par la bouillie dans la zone de réaction, pour neutraliser l'ammoniac du latex. Le rapport molaire acide-ammoniac dans la zone de réaction pour les exemples de l'invention 4-17 était de 3,14 et une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice a été produite sous forme de matière élastique en forme de ver quittant la zone de réaction. Ce matériau pouvait être étiré entre 130 et 150 %

de sa longueur originale sans se rompre.

**[0192] Exemple 6.**

**[0193]** Pour explorer les variables du procédé qui permettent la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice, une série d'expériences a été réalisée sous différentes combinaisons de variables de procédé, comprenant, non exclusivement, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, la concentration d'acide ou de sels dans la bouillie déstabilisée, les types de latex (par ex., latex de plantation et concentré de latex), la concentration d'ammoniac dans le latex, les lots de latex, les débits de bouillie déstabilisée et de latex, les vitesses de bouillie déstabilisée et de latex dans la zone de réaction, et les concentrations d'acide et de sel dans la zone de réaction. Cette série d'expériences a été réalisée selon le procédé A et du nitrate de calcium a été utilisé comme sel. Les teneurs en solides des fluides et les vitesses de la buse d'entrée pour les expériences sont répertoriées dans les tableaux 6 et 7 pour un concentré de latex et un latex de plantation, respectivement. À un rapport de débit volumétrique bouillie-latex bas (c'est-à-dire un rapport silice-caoutchouc bas dans la zone de réaction), la bouillie déstabilisée et le sel ont été dilués par le latex et aucune phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ne s'est formée. Le réglage pour le rapport silice-caoutchouc a été ensuite progressivement augmenté en augmentant le rapport de débit volumétrique bouillie - latex jusqu'à ce qu'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ait été observée à la sortie de la zone de réaction. Dans les tableaux 6 et 7, le message « charge de silice délivrée dans la zone de réaction » (Silica Loading Delivered to Reaction Zone) indique le rapport silice-caoutchouc le plus bas auquel la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide a été produite. La concentration minimale de sel dans la zone de réaction (comprenant la bouillie de silice déstabilisée et le latex) pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice a été calculée pour chaque ensemble de conditions expérimentales (par ex., la concentration de silice dans la bouillie, la concentration de sel dans la bouillie, la vitesse de la bouillie). Pour les six premiers exemples répertoriés dans le tableau 6, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée a été la même, à savoir 18,5 % en poids mais la concentration de sel dans la bouillie déstabilisée a varié et le seuil inférieur de charge de silice pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice a été déterminée dans chaque exemple en augmentant le débit volumétrique de latex jusqu'à formation d'un coagulum. Les résultats du tableau 6 montrent que lorsque la concentration de sel dans la bouillie de silice déstabilisée était passée de 0,22 % en poids à 0,75 % en poids, il était possible de réduire le rapport de débit volumétrique bouillie-latex, de façon à obtenir une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice ayant un rapport



silice-caoutchouc plus bas. Par exemple, en augmentant la concentration de sel de 0,22 % en poids à 0,65 % en poids d'une bouillie de silice de 18,5 % en poids, le réglage phr minimum de la silice pour créer une phase de caoutchouc continue solide ou semi-solide contenant de la silice est passé de 80 phr de silice à 35 phr de silice avec l'augmentation du débit volumétrique relatif de latex et la diminution du rapport de débit volumétrique bouillie-latex de 1,17 à 0,51. Des résultats similaires ont été observés pour d'autres concentrations de bouillie de silice et lorsque de l'acide a été utilisé pour déstabiliser la bouillie de silice.

**[0194]** Tableau 6. Seuils de formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice : charge de silice en phr et concentration de nitrate de calcium sous différentes conditions lorsque de la bouillie de silice déstabilisée a été mélangée avec un concentré de latex dilué à 50 % (teneur en caoutchouc sec de 31 % en poids ; teneur en ammoniac de 0,70 % en poids sauf pour le dernier exemple pour lequel la teneur en ammoniac était de 0,53 % en poids) en utilisant le procédé A.

Tableau 6

Conc. de silice dans la bouillie (% en poids)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans la bouillie (%) en poids)	[Ca <sup>2+</sup> ] dans la bouillie (mM)	Potentiel zêta (est.) <sup>a</sup> (mV)	Vitesse de la buse d'entrée <sup>c</sup> (m/s) <sup>a</sup>	Charge de silice délivrée dans la zone de réaction (phr)	Rapport du débit bouillie-latex (v/v)	Conc. de [Ca <sup>2+</sup> ] dans la zone de réaction (mM)
18,5	0,22	14,8	-22,0	87	80	1,17	7,9
18,5	0,39	26,2	-18,4	46	46,3	0,68	10,5
18,5	0,48	32,3	-17,0	67	40	0,59	11,9
18,5	0,52	34,9	-16,5	58	45	0,66	13,8
18,5	0,65	43,6	-15,1	58	35	0,51	14,7
18,5	0,75	50,4	-14,1	59	35	0,51	17,0
26	0,68	47,6	-14,5	54	55	0,55	16,8
26	0,99	69,3	-12,1	77	50	0,50	23,0
11	0,36	23,2	-19,1	80	35	0,90	10,9
20	1,00	67,8	-12,2	49	35	0,49	22,2

a. La vitesse de la buse d'entrée correspond à la vitesse de la bouillie de silice qui

5 passe dans une buse (3a) au niveau de la première entrée (3) vers la zone de réaction avant d'entrer en contact avec le latex.

**[0195]** Tableau 7. Seuils de formation de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice : charge de silice phr et concentration de nitrate de calcium sous différentes conditions lorsque la bouillie de silice a été mélangée à du latex de plantation en utilisant le procédé A.

Tableau 7

Conc. de silice dans la bouillie (% en poids)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dans la bouillie (% en poids)	[Ca <sup>2+</sup> ] dans la bouillie (mM)	Potentiel zêta de la bouillie (mV)	Vitesse de la buse d'entrée <sup>c</sup> (m/s) <sup>a</sup>	Seuil inférieur de charge de silice (phr)	Rapport bouillie-latex (v/v)	Conc. [Ca <sup>2+</sup> ] dans la zone de réaction (mM)
10	0,65	41,7	-15,4	78	65	1,96	27,6
19,6	0,90	60,8	-12,9	71	65	0,95	29,6
20	1,0	67,7	-12,2	76	65	0,93	32,6
20	1,3	88,0	-10,6	76	50	0,72	36,7

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

15 **[0196]** Dans une expérience de coagulation en mode discontinu réalisée en mélangeant de la bouillie de silice avec du latex dans un baquet sous un mélange à cisaillement relativement faible, la quantité minimale de sel ou d'acide pour coaguler le latex dans le mélange est une constante, indépendante de la concentration d'origine de sel ou d'acide dans la bouillie de silice avant le mélange. En revanche, dans des procédé selon différents modes de réalisation de l'invention, la concentration seuil de sel dans la zone de réaction

20 pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice augmente avec l'augmentation de la concentration de sel dans la bouillie de silice déstabilisée avant le mélange (c'est-à-dire le degré de déstabilisation de la bouillie de silice). Par exemple, dans le tableau 6, on peut voir que la concentration seuil de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pour coaguler le concentré de latex est indépendante de la concentration de silice dans la bouillie

déstabilisée, mais dépend fortement de la concentration de sel d'origine dans la bouillie de silice déstabilisée. Lorsque la concentration de sel a été augmentée de 14,8 mM à 69,3 mM, la concentration de sel seuil est passée de 7,9 mM à 23,0 mM. Par comparaison, une série d'expériences de coagulation discontinue a été réalisée dans un baquet en utilisant une agitation à faible cisaillement et il a été déterminé que la concentration seuil de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  pour coaguler le même concentré de latex était une constante à 10,7 mM, indépendante de la concentration de sel d'origine dans la bouillie déstabilisée, ainsi que de la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée. Ces résultats mettent en lumière l'importance d'équilibrer le degré de déstabilisation de la bouillie de silice, la cadence du mélange, la vitesse d'agglomération des particules de silice et la vitesse de coagulation du latex sous fort cisaillement pour produire efficacement une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice.

**[0197]** De même, le rapport seuil acide-ammoniac pour la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice selon des modes de réalisation de la présente invention n'est pas une constante, mais augmente avec le degré de déstabilisation acide de la bouillie de silice.

**[0198]** Sur la base des variables de production décrites dans la présente invention, comme la vitesse de la bouillie de silice déstabilisée, la vitesse du latex, les débits relatifs des fluides de bouillie de silice déstabilisée et de latex, le degré de déstabilisation de la bouillie de silice, la concentration de silice dans la bouillie déstabilisée, la teneur en caoutchouc sec du latex et la concentration d'ammoniac du latex (par ex., la concentration d'ammoniac peut être réduite par barbotage à l'azote dans le latex ou au-dessus de la surface du liquide), il a été possible d'obtenir et/ou de prédire la formation d'une phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice sur une plage de charges de silice souhaitée. Ainsi, le procédé de l'invention peut être réalisé sur une plage optimisée de variables.

#### **[0199] Exemple 7.**

**[0200]** Les expériences comparatives suivantes utilisant un procédé discontinu multi-étapes ont été réalisées pour comparaison avec un procédé contenu selon certains modes de réalisation de l'invention.

**[0201]** Dans ces exemples comparatifs, une bouillie de silice a été combinée à du latex d'élastomère dans des conditions de mélange discontinu, en utilisant soit une bouillie de silice qui a été concassée (comme dans le procédé B ci-dessus), soit une bouillie de silice préparée sans concassage, à deux concentrations de bouillie : 25 % en poids et 6 % en poids respectivement (sur la base du poids total de la bouillie). La silice utilisée dans ces exemples était ZEOSIL® 1165 MP. Le latex d'élastomère utilisé dans toutes les expériences était du concentré de latex à teneur élevée en ammoniac (60CX12021, de Chemionics Corporation,

Tallmadge, Ohio) dilué à 50 % (en poids) avec de l'eau désionisée.

**[0202] Expérience 7-A : Mélange discontinu avec bouillie de silice concassée.**

**[0203]** La bouillie de silice préparée ci-dessus a été mélangée avec une quantité souhaitée d'eau désionisée dans un baquet de 19 litres (5 gallons) pour obtenir la concentration de silice cible dans la bouillie.

**[0204]** Pour chaque cycle décrit ci-dessus, la quantité indiquée de bouillie de silice a été prélevée dans le réservoir à cycle de bouillie et mélangée pendant quinze minutes avec la quantité indiquée de latex d'élastomère dans un baquet de 19 litres (5 gallons) en utilisant un agitateur vertical à faible cisaillement (modèle n° 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). À l'exception du cycle 5, du sel chlorure de calcium a été ensuite ajouté au mélange et le mélange s'est poursuivi jusqu'à ce qu'une coagulation complète apparaisse. Sauf indication contraire, le sel a été ajouté sous forme de solution de sel à 20 % en poids dans de l'eau désionisée. La quantité de sel utilisée (quantité sèche) est indiquée ci-dessous. Le terme « silice cible en phr » correspond à la quantité de silice en phr supposée être présente dans le composite de caoutchouc sur la base de la quantité de départ de silice utilisée, en supposant que toute la silice a été incorporée dans tout le caoutchouc. Les cycles 1 à 4 ont été asséchés et séchés selon les procédés du procédé B décrit ci-dessus.

**[0205] Cycle 1 – Composite cible de caoutchouc-silice à 55 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.**

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

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

4,0 kg de concentré de latex

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

**[0206]** Observations : De gros morceaux de composite de caoutchouc par voie humide se sont formés autour de la lame de mélange après la fin de la coagulation. En revanche, la coagulation n'a pas permis d'incorporer la totalité du caoutchouc et de la silice dans le coagulum, un liquide laiteux restant dans le baquet de mélange et une couche de silice humide s'étant déposée au fond du baquet. Le coagulum séché pesait environ 0,5 kg, poids bien inférieur aux 1,9 kg ciblés. Une quantité significative de silice est apparue à la surface du produit de caoutchouc indiquant une mauvaise distribution de la silice dans le composite de caoutchouc. La silice est apparue très mal mélangée avec le caoutchouc dans le coagulum et des grains non dispersés de silice se sentaient et se voyaient dans le coagulum. On a observé que des particules de silice tombaient du coagulum séché. Lorsque le produit de caoutchouc sec a été découpé avec une paire de ciseaux, des particules de silice sont tombées de la surface de découpe. Après le séchage, l'analyse TGA du produit de caoutchouc a montré que les charges de silice étaient en moyenne de 44 phr.

**[0207] Cycle 2** – Composite cible de caoutchouc-silice à 70 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.

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

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

5 3,6 kg de concentré de latex

0,060 kg de sel, ajouté à sec.

**[0208] Observations** : De gros morceaux de caoutchouc humide se sont formés autour de la lame de mélange et le liquide post-coagulation était trouble ou laiteux. Une couche de silice restait au fond du baquet. Environ 1 kg de coagulum séché a été produit. Comme dans le cycle 1, une très mauvaise distribution des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc a été observée. Après le séchage, l'analyse TGA du produit de caoutchouc a montré que les charges de silice étaient en moyenne de 53 phr.

**[0209] Cycle 3** – Composite cible de caoutchouc-silice à 55 phr en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

15 Conditions (pour environ 2 kg de matière sèche) :

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

8,4 kg d'eau désionisée

4,0 kg de concentré de latex

0,090 kg de sel en solution.

20 **[0210] Observations** : Après l'ajout de sel, le mélange complet de latex et de bouillie s'est transformé en gel souple. Environ 0,9 kg de composite sec a été formé. Comme dans le cycle 1, une très mauvaise distribution des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc a été observée. Après le séchage, la charge de silice dans le coagulum mesurée par l'analyse TGA était d'environ 45 phr.

25 **[0211] Cycle 4** – Composite cible de caoutchouc-silice à 70 phr en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

Conditions (pour environ 2 kg de matière sèche) :

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

9,9 kg d'eau

30 3,7 kg de concentré de latex

0,10 kg de sel en solution.

35 **[0212] Observations** : Après l'ajout de sel, de petites miettes se sont formées dans le liquide laiteux. Un tamis a été utilisé pour collecter et compacter les petites miettes. Comme dans le cycle 1, une très mauvaise dispersion des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc a été observée. Environ 0,7 kg de composite sec a été collecté avec la charge de silice dans la miette mesurée par l'analyse TGA à environ 50 phr.

**[0213] Cycle 5** – Composite cible de caoutchouc-silice à 55 phr en utilisant 25 % en poids de

bouillie de silice déstabilisée avec 1 % de  $\text{CaCl}_2$ .

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

4,0 kg de 25 % en poids de silice contenant 1 % de  $\text{CaCl}_2$ , concassée

2,7 kg de concentré de latex

5 **[0214]** Observations : Le latex a été placé dans un baquet de 19 litres (5 gallons) avec un agitateur vertical à faible cisaillement. La bouillie de silice déstabilisée à 25 % concassée contenant 1 % de  $\text{CaCl}_2$  a été versée dans le baquet avec agitation, et l'agitation s'est poursuivie jusqu'à la fin de la coagulation. Des observations visuelles et tactiles du morceau de caoutchouc ont révélé de grandes poches (taille du mm au cm) de bouillie de silice dans le  
10 morceau de caoutchouc et une grande quantité de particules de silice piégées mais non distribuées dans la phase de caoutchouc solide. La charge moyenne de silice dans le coagulum séché mesurée par l'analyse TGA était d'environ 58 phr. Les variations inter-échantillons des charges de silice étaient supérieures à 10 phr.

15 **[0215] Expérience 7-B :** Mélange discontinu en utilisant de la bouillie de silice sans concassage.

**[0216]** Pour préparer la bouillie de silice sans concassage, la silice a été ajoutée lentement à l'eau en utilisant uniquement un agitateur vertical (modèle n° 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). Lorsque la silice a semblé être complètement dispersée, le latex a été  
20 ajouté et le mélange liquide a été agité pendant 20 minutes. La solution de sel  $\text{CaCl}_2$  a été ensuite ajoutée au mélange liquide et le mélange s'est poursuivi jusqu'au terme apparent de la coagulation. Des échantillons ont été séchés dans un four avant l'analyse TGA.

**[0217] Cycle 5B –** Composite cible de caoutchouc-silice à 65 phr en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.

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

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

3,8 kg de concentré de latex

0,06 kg de sel en solution.

**[0218]** Observations : Après l'ajout de sel, de très gros morceaux de coagulum de caoutchouc s'étaient formés autour de la lame de l'agitateur. Après la coagulation, une épaisse couche de silice s'était déposée au fond du baquet. Le morceau de caoutchouc semblait granuleux et visqueux. Des grains de silice pouvaient être touchés et observés à la surface du coagulum de caoutchouc et une observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de la silice dans le coagulum de caoutchouc. La charge en silice dans le  
30 coagulum déterminée par l'analyse TGA était de 25 phr.

**[0219] Cycle 6 –** Composite cible de caoutchouc contenant 80 phr de silice en utilisant 25 % en poids de bouillie de silice.

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

3.3 kg de 25 % en poids de bouillie de silice

3.4 kg de concentré de latex

0,06 kg de sel en solution.

5 **[0220]** Observations : La charge de silice dans le caoutchouc a été déterminée à 35 phr et l'observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de silice dans le coagulum de caoutchouc.

**[0221] Cycle 7** – Composite cible de caoutchouc contenant 110 phr de silice en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

10

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

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

15,6 kg d'eau

3,0 kg de concentré de latex

15

0,120 kg de sel en solution.

**[0222]** Observations : De petites miettes de caoutchouc s'étaient formées dans le baquet et le liquide restant après coagulation était globalement transparent, avec une couche de silice au fond du baquet. Selon l'analyse TGA, la charge en silice dans le produit de caoutchouc était d'environ 30 phr. Le coagulum était élastique, avec des grains de silice à la surface.

20

En séchant, la silice pouvait être facilement balayée de la surface et l'observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de silice dans le coagulum de caoutchouc.

**[0223] Cycle 8** – Composite cible de caoutchouc contenant 140 phr de silice en utilisant 6 % en poids de bouillie de silice.

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

25

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

15,7 kg d'eau

2,4 kg de concentré de latex

0,110 kg de sel en solution.

30

**[0224]** Observations : De petites miettes de caoutchouc s'étaient formées dans le baquet et le liquide restant après coagulation était globalement transparent, avec une couche de silice au fond du baquet. Selon l'analyse TGA, la charge en silice dans le produit de caoutchouc était d'environ 35 phr. Des particules de silice s'étaient déposées à la surface du produit de caoutchouc et pouvaient être brossées facilement en séchant ; l'observation visuelle a révélé une très mauvaise distribution de la silice dans le coagulum de caoutchouc.

35

**[0225] Synthèse des observations.** Par comparaison avec le procédé continu de fabrication de composite d'élastomère, comme aux exemples 4 et 6, le procédé de mélange discontinu de latex de l'exemple 7 n'a pas permis d'obtenir la qualité ou la quantité souhaitée de

dispersion de silice dans le caoutchouc. Avec des bouillies de silice concassée, la charge réelle de silice observée dans les produits de caoutchouc fabriqués avec un mélange discontinu était inférieure à 55 phr. Après la coagulation, une quantité importante de silice s'était déposée au fond du baquet de mélange et était apparue à la surface du produit de caoutchouc, ce qui indique une mauvaise capture des particules de silice dans le coagulum de caoutchouc. Avec des bouillies de silice qui n'avaient pas été broyées, la charge réelle de silice dans le caoutchouc produite avec le mélange discontinu était limitée, comprise entre 30 et 35 phr. Après la coagulation, une épaisse couche de silice s'était déposée au fond du baquet de mélange, la silice était apparue très mal mélangée avec le caoutchouc dans le coagulum et des grains non dispersés de silice se sentaient et se voyaient dans le coagulum. Par rapport aux procédés selon des modes de réalisation de la présente invention, les procédés de mélange discontinu ont donné lieu à de mauvaises incorporations et distributions des particules de silice dans la matrice de caoutchouc du coagulum. Dans le produit de chacun de ces cycles de mélange discontinu, on a observé que des particules de silice tombaient du coagulum séché. Lorsque le produit de caoutchouc sec a été découpé avec une paire de ciseaux, des particules de silice sont tombées de la surface de découpe. Une telle perte de particules de silice n'avait pas été observée en examinant la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice produite par les procédés selon des modes de réalisation de la présente invention.

#### **[0226] Exemple 8.**

**[0227]** Dans ces exemples, le procédé de production de composite élastomère-silice a été exécuté dans l'appareil illustré sur la figure 1 ((a) ou (b)) dans différentes conditions de fonctionnement comme décrit dans le tableau 8, en utilisant le procédé A ou le procédé B décrit ci-dessus. Les conditions de fonctionnement ont été sélectionnées pour obtenir une phase continue de caoutchouc contenant de la silice avec les rapports silice-caoutchouc indiqués dans le tableau 8. Dans chaque exemple, la phase continue de caoutchouc contenant de la silice comprenait au moins 40 % en poids de fluide aqueux. L'allongement approximatif à rupture de la phase continue de caoutchouc contenant de la silice émergeant de la zone de réaction est également indiqué dans le tableau 8.



Tableau 8

Ex.	Procédé A/B	Conc. de silice <sup>a</sup> dans la bouillie (% en poids)	Type de latex	Teneur en caoutchouc dans le latex (DRC) (% en poids)	% en poids de NH <sub>3</sub> du latex (% en poids)	Type de sel	% en poids de sel dans la bouilli	Potenti el zêta (est.) <sup>b</sup> (mV)
8-1	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,75	
8-2	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,75	
8-3	B	25	Conc.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,0	
8-4	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	
8-5	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	
8-6	B	25	Conc.	31	0,27	S/O	0	
8-7	B	12,5	Conc.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,50	
8-8	A	20	Conc.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	-12,2
8-10	A	20,0	Plant.		0,33	S/O	0	-17,6
8-11	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
8-12	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
8-13	A	20,0	Plant.	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
8-14	B	25	Conc.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,50	-6,9
8-15	B	25	Conc.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,00	-9,5
8-16	A	16,5	Conc.	30,6	0,68	S/O	0,00	-16,5
8-17	B	25	Conc.	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,59	-3,0
8-18	B	25	Conc.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	-

Tableau 8 (suite)

Ex.	Type d'acide	% en poids d'acide dans la bouillie (% en poids)	Rapport molaire acide/ NH <sub>3</sub>	Vitesse de la buse d'entrée <sup>c</sup> (m/s)	Charge réelle de silice (phr)	Débit de bouillie <sup>d</sup> (l/h)	Débit de latex <sup>d</sup> (l/h)	Rapport du débit bouillie-latex (v/v)	Rupture à l'allongement de la phase de caoutchouc solide (%)
8-1		0		19	95	60			300-
8-2	S/O	0	0,00	19	101	60	53	1,141	300-
8-3		0		19	92	60			200-
8-4		2,0		19	45	60			200-
8-5		2,0		19	47	60			150-
8-6		2,6		19	61	60			200-
8-7		1,3		37	33	60			300-
8-9	acétiq	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14	130-150
8-10	acétiq	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43	120
8-11	acétiq	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14	120
8-12	acétiq	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86	150
8-13	acétiq	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64	150-200
8-14	S/O	0	0	19	138	60	43	1,38	300-400
8-15	S/O	0	0,00	19	122	60	37	1,63	300-500
8-16	acétiq	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08	120-150
8-17	S/O	0	0	75	70,9	60	58	1,040	200-300
8-18	S/O	0	0	75	---	60	142	0,422	130-150

a. Les exemples 8 à 17 ont utilisé de la silice Agilon 400 (fournie par PPG Industries Inc.). Dans tous les autres exemples, de la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP a été utilisée.

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

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

d. Les débits de la bouillie et du latex correspondent aux débits volumétriques en l/heure de la bouillie de silice et du latex liquide, respectivement, lorsqu'ils sont introduits dans la zone de réaction.

**[0228]** Les résultats montrent que des matériaux de phase continue contenant de la silice hautement élastiques sous forme d'articles solides peuvent être obtenus avec diverses conditions de fonctionnement. Un allongement accru est associé à l'utilisation de concentré de latex, de cadences de production plus faibles (débit de matériau sur une base sèche), d'un temps de résidence plus long dans la zone de réaction et/ou de débits plus faibles de latex et/ou de bouillie de silice déstabilisée.

**[0229]** La présente invention comprend les aspects/modes de réalisation/attributs suivants dans tout ordre et/ou toute combinaison :

1. Procédé de fabrication d'un composite élastomère-silice comprenant :

(a) la fourniture d'un flux continu sous pression d'au moins un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice sous forme particulaire et ayant un % en poids de silice allant d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids sur la base du poids du premier fluide, dans lequel ladite silice a été obtenue sans séchage de ladite silice pour avoir une teneur en solides supérieure à 40 % en poids ; et

(b) la fourniture d'un flux continu d'au moins un second fluide comprenant du latex d'élastomère ;

(c) la fourniture d'un débit volumétrique du premier fluide par rapport à celui du second fluide pour obtenir une teneur en silice allant d'environ 15 phr à environ 180 phr dans le composite élastomère-silice ;

(d) la combinaison du flux du premier fluide et du flux du second fluide avec un impact suffisamment énergétique pour distribuer la silice dans le latex d'élastomère afin d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice ou une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice.

2. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant avant l'étape 1(a) :

(a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ; et

(b) la filtration de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une silice précipitée sous forme d'un gâteau de filtration ayant une teneur en eau allant d'environ 60 %

en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du gâteau de filtration.

3. Procédé selon le mode de réalisation 2, comprenant en outre le traitement mécanique dudit gâteau de filtration, où l'agglomération des particules de silice, la viscosité du gâteau de filtration ou une combinaison de celles-ci, sont réduites.

5 4. Procédé selon le mode de réalisation 2, comprenant en outre l'ajustement de l'acidité de la bouillie aqueuse de silice précipitée.

5. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant en outre avant l'étape 1(a) :

(a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ayant une concentration ionique initiale ; et

10 (b) l'ajustement de la concentration ionique initiale de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une dispersion déstabilisée de la silice précipitée ayant une concentration ionique allant d'environ 10 mM à environ 160 mM.

6. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant avant l'étape 1(a) :

15 (a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ;

(b) sans sécher la silice précipitée, l'ajustement de la bouillie aqueuse de silice précipitée jusqu'à une teneur en solides allant d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids pour obtenir une dispersion déstabilisée de la silice précipitée.

7. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant avant l'étape 1(a) :

20 (a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ;

(b) la récupération de silice précipitée sans former de gâteau de filtration.

8. Procédé selon le mode de réalisation 5, dans lequel l'ajustement comprend la filtration de ladite bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une silice précipitée sous la  
25 forme d'un gâteau de filtration, le lavage du gâteau de filtration avec un milieu aqueux et l'ajustement de la teneur en solides du gâteau de filtration et de la concentration ionique pour obtenir le premier fluide.

9. Procédé selon le mode de réalisation 8, comprenant en outre le traitement mécanique dudit gâteau de filtration, où l'agglomération des particules de silice, la viscosité du  
30 gâteau de filtration ou une combinaison de celles-ci, sont réduites.

10. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant avant l'étape 1(a) :

(a) l'ajout d'une solution aqueuse de silicate à une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone pour former un mélange réactionnel ;

35 (b) l'ajustement du pH du mélange réactionnel pour déposer la silice sur les particules de noir de carbone et obtenir une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone enrobées de silice ayant une concentration ionique initiale ; et

(c) sans sécher le mélange réactionnel jusqu'à une teneur en solides supérieure à

40 % en poids, l'ajustement de la bouillie aqueuse de particules de noir de carbone enrobées de silice jusqu'à une teneur en solides allant d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids.

11. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite silice est du noir de carbone enrobé de silice.

12. Procédé selon le mode de réalisation 10, comprenant en outre l'ajustement de la concentration ionique initiale de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une dispersion déstabilisée de particules de noir de carbone enrobées de silice ayant une concentration ionique allant d'environ 10 mM à environ 160 mM.

13. Procédé pour fabriquer un composé de caoutchouc comprenant

(a) la réalisation du procédé selon le mode de réalisation 1, et

(b) le mélange du composite élastomère-silice avec d'autres composants pour former le composé de caoutchouc, dans lequel lesdits autres composants comprennent au moins un antioxydant.

14. Procédé selon le mode de réalisation 13, dans lequel au moins un antioxydant a une affinité plus faible pour la silice que l'antioxydant 6PPD (N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine).

15. Procédé selon le mode de réalisation 14, dans lequel l'antioxydant comprend le 2,2,4-triméthyl 1- 1,2 dihydroquinoline polymérisé ou le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol, l'antioxydant 6PPD (N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine) ou une de leurs combinaisons.

16. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite silice est traitée chimiquement avec au moins un silane.

17. Procédé selon le mode de réalisation 16, dans lequel ladite silice est traitée par du silane avant la réalisation de l'étape 1(a).

18. Procédé selon le mode de réalisation 1, ledit procédé comprenant en outre l'exposition de la silice particulaire à un traitement mécanique, où une distribution contrôlée de la taille de particule de silice est obtenue avant la réalisation de l'étape 1(a).

19. Procédé selon le mode de réalisation 18, dans lequel ledit traitement mécanique comprend le concassage, le broyage, la pulvérisation, la brisure ou le traitement à fort cisaillement ou des combinaisons de ceux-ci.

20. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite silice est de la silice précipitée.

21. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite silice a une zone de surface BET allant d'environ 20 m<sup>2</sup>/g à environ 450 m<sup>2</sup>/g.

22. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit flux de ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice se forme en deux secondes ou moins après la combinaison dudit premier flux de fluide et dudit second flux de

fluide.

23. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit flux de ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice se forme environ 50 millisecondes à environ 1 500 millisecondes après la combinaison dudit premier flux de

5 fluide et dudit second flux de fluide.

24. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit premier fluide à l'étape (a) comprend en outre au moins un sel.

25. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit premier fluide à l'étape (a) comprend en outre au moins un acide.

10 26. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice comprend environ 40 % en poids à environ 95 % en poids d'eau ou de fluide aqueux.

27. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite combinaison s'effectue dans une zone de réaction ayant un volume allant d'environ 10 cm<sup>3</sup> à environ 500 cm<sup>3</sup>.

15 28. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,4:1 à 3,2:1.

29. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second

20 fluide allant de 0,2:1 à 2,8:1.

30. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,4:1 à 3,2:1, et ladite dispersion déstabilisée de la silice comprend au moins un sel.

25 31. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,2:1 à 2,8:1, et ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide.

32. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit latex d'élastomère comprend une base, ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide et un

30 rapport molaire d'ions hydrogène dans ledit acide dans ledit premier fluide par rapport à ladite base dans le second fluide est d'au moins 1,0.

33. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit latex d'élastomère comprend une base, ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide et un

35 base dans le second fluide allant de 1 à 4,5.

34. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide et dans lequel ledit latex d'élastomère présent dans ledit

second fluide a une concentration d'ammoniac comprise d'environ 0,3 % en poids à environ 0,7 % en poids sur la base du poids du latex d'élastomère, et un rapport molaire d'ions hydrogène dans ledit acide dans ledit premier fluide par rapport à l'ammoniac dans ledit second fluide est d'au moins 1:1.

5           35. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite teneur en silice dudit composite élastomère-silice est d'environ 35 phr à environ 115 phr.

36. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite teneur en silice dudit composite élastomère-silice est d'environ 40 phr à environ 115 phr.

10           37. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend environ 10 % en poids à environ 28 % en poids de silice.

38. Procédé selon le mode de réalisation 1 comprenant en outre la récupération de ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice à pression ambiante.

15           39. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit premier fluide comprenant ladite dispersion déstabilisée de silice a une amplitude de potentiel zêta inférieure à 30 mV.

40. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un sel, dans lequel la concentration d'ions de sel dans ladite dispersion déstabilisée est comprise d'environ 10 mM à environ 160 mM.

20           41. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un sel, dans lequel ledit sel est présent dans ladite dispersion déstabilisée dans une quantité allant d'environ 0,2 % en poids à environ 2 % en poids sur la base du poids de ladite dispersion déstabilisée.

25           42. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide, dans lequel ledit acide est présent dans ladite dispersion déstabilisée dans une quantité allant d'environ 0,8 % en poids à environ 7,5 % en poids sur la base du poids de ladite dispersion déstabilisée.

30           43. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide, dans lequel la concentration d'acide dans ladite dispersion déstabilisée est comprise d'environ 200 mM à environ 1 000 mM.

44. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel l'étape (c) est réalisée avec le flux continu du premier fluide à une vitesse A et le flux continu du second fluide à une vitesse B, et la vitesse A est au moins 2 fois plus rapide que la vitesse B.

35           45. Procédé selon le mode de réalisation 1 dans lequel l'étape (c) est réalisée dans une zone de réaction semi-confinée et le premier fluide a une vitesse suffisante pour induire une cavitation dans la zone de réaction lors de la combinaison avec le second fluide.

46. Procédé selon le mode de réalisation 45, dans lequel le second fluide a une

vitesse suffisante pour créer un flux turbulent.

47. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite dispersion de silice comprend une silice modifiée en surface ayant des fragments de surface hydrophobes.

48. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit premier fluide est un fluide aqueux.

49. Procédé selon le mode de réalisation 48, dans lequel ledit premier fluide est un fluide aqueux, comprenant en outre au moins un sel et au moins un acide.

50. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel du noir de carbone est présent dans ledit composite élastomère-silice dans une quantité allant d'environ 10 % en poids à environ 0,1 % en poids sur la base de la matière particulaire totale présente dans ledit composite élastomère-silice.

51. Procédé selon le mode de réalisation 1, ledit procédé comprenant en outre la déstabilisation d'une dispersion de silice en abaissant un pH de la dispersion de silice de façon à former la dispersion déstabilisée de silice fournie à l'étape 1(a).

52. Procédé selon le mode de réalisation 1, ledit procédé comprenant en outre la déstabilisation d'une dispersion de silice en abaissant un pH de la dispersion de silice à un pH allant de 2 à 4 de façon à former la dispersion déstabilisée de silice fournie à l'étape 1(a).

53. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ladite silice a une surface hydrophile.

54. Procédé selon le mode de réalisation 18, dans lequel ladite distribution de taille de particule de silice est comprise d'environ 500 nanomètres à environ 50 microns.

55. Procédé selon le mode de réalisation 25, dans lequel ledit acide comprend l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique ou toute combinaison de ceux-ci.

56. Procédé selon le mode de réalisation 25, dans lequel ledit acide a un poids moléculaire ou un poids moléculaire moyen inférieur à 200.

57. Procédé selon le mode de réalisation 24, dans lequel ledit sel comprend au moins un sel métallique du groupe 1, 2 ou 13.

58. Procédé selon le mode de réalisation 24, dans lequel ledit sel comprend un sel de calcium, un sel de magnésium ou un sel d'aluminium ou une de leurs combinaisons.

59. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit latex d'élastomère est du latex de caoutchouc naturel.

60. Procédé selon le mode de réalisation 59, dans lequel ledit latex de caoutchouc naturel est sous la forme de latex de plantation, de concentré de latex, de latex décanté, de latex chimiquement modifié, de latex enzymatiquement modifié, ou toute combinaison de ceux-ci.

61. Procédé selon le mode de réalisation 59, dans lequel ledit latex de caoutchouc



naturel est sous la forme de latex de caoutchouc naturel expoxydé.

62. Procédé selon le mode de réalisation 59, dans lequel ledit latex de caoutchouc naturel est sous la forme de concentré de latex.

63. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant en outre le mélange du composite élastomère-silice avec un élastomère supplémentaire pour former un mélange de composite élastomère.

64. Procédé pour fabriquer un composé de caoutchouc comprenant

(a) la réalisation du procédé selon le mode de réalisation 1 et

(b) le mélange du composite élastomère-silice avec d'autres composants pour former le composé de caoutchouc, dans lequel lesdits autres composants comprennent au moins un antioxydant, du soufre, un polymère autre qu'un latex d'élastomère, un catalyseur, une huile de dilution, une résine, un agent de couplage, un ou plusieurs composites élastomère supplémentaires ou un agent de remplissage de renforcement, ou toute combinaison de ceux-ci.

65. Procédé pour fabriquer un article de caoutchouc sélectionné parmi les pneumatiques, les moulages, les fixations, les revêtements, les convoyeurs, les joints ou les chemises, comprenant

(a) la réalisation du procédé selon le mode de réalisation 1 et

(b) le mélangeage du composite élastomère-silice avec d'autres composants pour former un composé, et

(c) la vulcanisation du composé pour former ledit article de caoutchouc.

66. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant en outre l'exécution d'une ou plusieurs étapes post-traitement supplémentaires après la récupération du composite élastomère-silice.

67. Procédé selon le mode de réalisation 66, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins une étape parmi :

a) l'assèchement du composite élastomère-silice pour obtenir un mélange asséché ;

b) le mélange ou le mélangeage du mélange asséché pour obtenir un composite élastomère-silice composé ;

c) le broyage du composite élastomère-silice composé pour obtenir un composite élastomère-silice broyé ;

d) la granulation ou le mélange du composite élastomère-silice broyé ;

e) le pressage du composite élastomère-silice après la granulation ou le mélange pour obtenir un composite élastomère-silice pressé ;

f) l'extrusion du composite élastomère-silice ;

g) le calandrage du composite élastomère-silice ; et/ou

h) la décomposition facultative du composite élastomère-silice pressé et le mélange

avec d'autres composants.

68. Procédé selon le mode de réalisation 66, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins le laminage du composite élastomère-silice.

5 69. Procédé selon le mode de réalisation 66, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent la compression de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice pour éliminer environ 1 % en poids à environ 15 % en poids de fluide aqueux contenu dans celle-ci.

10 70. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel le latex d'élastomère est amené en contact avec au moins un agent de déstabilisation lorsque la dispersion déstabilisée de silice est combinée avec le latex d'élastomère.

71. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant en outre la mise en contact du flux de composite élastomère-silice solide ou semi-solide avec au moins un agent de déstabilisation.

15 72. Procédé selon le mode de réalisation 1, comprenant en outre l'étape d'exécution d'une ou plusieurs des étapes suivantes avec la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice :

a) le transfert de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice dans un réservoir ou un récipient de retenue ;

20 b) le chauffage de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice pour réduire la teneur en eau ;

c) l'exposition de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice à un bain acide ;

d) le traitement mécanique de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice pour réduire la teneur en eau.

25 73. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit composite élastomère-silice est une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice et ledit procédé comprenant en outre la conversion de ladite phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice en phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

30 74. Procédé selon le mode de réalisation 72, dans lequel ladite phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice est convertie en ladite phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice par traitement avec un fluide aqueux comprenant au moins un acide ou au moins un sel ou une combinaison d'au moins un acide et d'au moins un sel.

35 75. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit second fluide comprend un mélange de deux ou plus latex d'élastomère différents.

76. Procédé selon le mode de réalisation 1, dans lequel ledit procédé comprend en outre la fourniture d'un ou plusieurs fluides supplémentaires et la combinaison du ou des

fluides supplémentaires avec lesdits premier et second flux de fluide, dans lequel ledit ou lesdits fluides supplémentaires comprennent un ou plusieurs fluides de latex d'élastomère et lesdits fluides supplémentaires sont identiques ou différents dudit latex d'élastomère présent dans ledit second flux de fluide.

- 5           77. Article de la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon le procédé du mode de réalisation 1 et comprenant au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel et au moins 40 % en poids de fluide aqueux, et ayant une dimension en longueur (L), dans lequel l'article de la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut être étiré jusqu'à au moins 130 de (L) sans se rompre.
- 10 **[0230]** La présente invention peut comprendre toute combinaison de ces différents attributs ou modes de réalisation ci-dessus selon la description figurant dans les phrases et/ou les paragraphes du présent document. Toute combinaison des attributs décrits dans le présent document est considérée comme une partie de la présente invention et aucune limitation n'est prévue par rapport aux attributs combinables.
- 15 **[0231]** En outre, lorsqu'une quantité, une concentration ou une autre valeur ou paramètre est donnée sous forme de plage, de plage préférée ou de liste de valeurs préférables supérieures et de valeurs préférables inférieures, il faut les considérer comme décrivant spécifiquement toutes les plages formées de toute paire de toute limite de plage supérieure ou de valeur préférée et de toute limite de plage inférieure ou de valeur préférée, que les plages soient ou
- 20 non décrites séparément. Lorsqu'une plage de valeurs numériques est citée dans le présent document, sauf indication contraire, la plage est supposée inclure les extrémités de celle-ci, ainsi que tous les entiers et toutes les fractions à l'intérieur de la plage. Il n'est pas prévu que le champ d'application de l'invention soit limité aux valeurs spécifiques citées lors de la définition d'une plage.
- 25 **[0232]** D'autres modes de réalisation de la présente invention seront évidents aux hommes du métier en tenant compte de la présente spécification et pratique de la présente invention décrites dans le présent document. Il est prévu que la présente spécification et les présents exemples soient considérés comme illustratifs uniquement, les véritables champs d'application et esprit de l'invention étant indiqués dans les revendications suivantes et équivalentes de
- 30 celles-ci.

## REVENDEICATIONS :

1. Procédé de fabrication d'un composite élastomère-silice comprenant :

- 5 (a) la fourniture d'un flux continu sous pression d'au moins un premier fluide comprenant une dispersion déstabilisée de silice sous forme particulaire et ayant un % en poids de silice allant d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids sur la base du poids du premier fluide, dans lequel ladite silice a été obtenue sans séchage de ladite silice pour avoir une teneur en solides supérieure à 40 % en poids ; et
- 10 (b) la fourniture d'un flux continu d'au moins un second fluide comprenant du latex d'élastomère ;
- (c) la fourniture d'un débit volumétrique du premier fluide par rapport à celui du second fluide pour obtenir une teneur en silice allant d'environ 15 phr à environ 180 phr dans le composite élastomère-silice ;
- 15 (d) la combinaison du flux du premier fluide et du flux du second fluide avec un impact suffisamment énergétique pour distribuer la silice dans le latex d'élastomère afin d'obtenir une phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice ou une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice.

2. Procédé selon la revendication 1, comprenant avant l'étape 1(a) :

- 20 (a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ; et
- (b) la filtration de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une silice précipitée sous forme d'un gâteau de filtration ayant une teneur en eau allant d'environ 60 % en poids à environ 90 % en poids sur la base du poids du gâteau de filtration.

25 3. Procédé selon la revendication 2, comprenant en outre le traitement mécanique dudit gâteau de filtration, où l'agglomération des particules de silice, la viscosité du gâteau de filtration ou une combinaison de celles-ci, sont réduites.

4. Procédé selon la revendication 2, comprenant en outre l'ajustement de l'acidité de la bouillie aqueuse de silice précipitée.

30 5. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre avant l'étape 1(a) :

- (a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ayant une concentration ionique initiale ; et
- (b) l'ajustement de la concentration ionique initiale de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une dispersion déstabilisée de la silice précipitée ayant une
- 35 concentration ionique allant d'environ 10 mM à environ 160 mM.

6. Procédé selon la revendication 1, comprenant avant l'étape 1(a) :

- (a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice

précipitée ;

(b) sans sécher la silice précipitée, l'ajustement de la bouillie aqueuse de silice précipitée jusqu'à une teneur en solides allant d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids pour obtenir une dispersion déstabilisée de la silice précipitée.

- 5           7. Procédé selon la revendication 1, comprenant avant l'étape 1(a) :
  - (a) l'acidification d'une solution de silicate pour obtenir une bouillie aqueuse de silice précipitée ;
  - (b) la récupération de silice précipitée sans former de gâteau de filtration.
- 10       8. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'ajustement comprend la filtration de ladite bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une silice précipitée sous la forme d'un gâteau de filtration, le lavage du gâteau de filtration avec un milieu aqueux et l'ajustement de la teneur en solides du gâteau de filtration et de la concentration ionique pour obtenir le premier fluide.
- 15       9. Procédé selon la revendication 8, comprenant en outre le traitement mécanique dudit gâteau de filtration, où l'agglomération des particules de silice, la viscosité du gâteau de filtration ou une combinaison de celles-ci, sont réduites.
- 20       10. Procédé selon la revendication 1, comprenant avant l'étape 1(a) :
  - (a) l'ajout d'une solution aqueuse de silicate à une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone pour former un mélange réactionnel ;
  - (b) l'ajustement du pH du mélange réactionnel pour déposer la silice sur les particules de noir de carbone et obtenir une bouillie aqueuse de particules de noir de carbone enrobées de silice ayant une concentration ionique initiale ; et
  - (c) sans sécher le mélange réactionnel jusqu'à une teneur en solides supérieure à 40 % en poids, l'ajustement de la bouillie aqueuse de particules de noir de carbone enrobées de silice jusqu'à une teneur en solides allant d'environ 6 % en poids à environ 35 % en poids.
- 25       11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite silice est du noir de carbone enrobé de silice.
- 30       12. Procédé selon la revendication 10, comprenant en outre l'ajustement de la concentration ionique initiale de la bouillie aqueuse de silice précipitée pour obtenir une dispersion déstabilisée de particules de noir de carbone enrobées de silice ayant une concentration ionique allant d'environ 10 mM à environ 160 mM.
- 35       13. Procédé pour fabriquer un composé de caoutchouc comprenant
  - (a) la réalisation du procédé selon la revendication 1, et
  - (b) le mélange du composite élastomère-silice avec d'autres composants pour former le composé de caoutchouc, dans lequel lesdits autres composants comprennent au moins un antioxydant.
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel au moins un antioxydant a une

affinité plus faible pour la silice que l'antioxydant 6PPD (N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine).

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'antioxydant comprend le 2,2,4-triméthyl 1- 1,2 dihydroquinoline polymérisé ou le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol, l'antioxydant 6PPD (N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine) ou une de leurs combinaisons.

16. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite silice est traitée chimiquement avec au moins un silane.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel ladite silice est traitée par du silane avant la réalisation de l'étape 1(a).

18. Procédé selon la revendication 1, ledit procédé comprenant en outre l'exposition de la silice particulaire à un traitement mécanique, où une distribution contrôlée de la taille de particule de silice est obtenue avant la réalisation de l'étape 1(a).

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ledit traitement mécanique comprend le concassage, le broyage, la pulvérisation, la brisure ou le traitement à fort cisaillement ou des combinaisons de ceux-ci.

20. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite silice est de la silice précipitée.

21. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite silice a une zone de surface BET allant d'environ 20 m<sup>2</sup>/g à environ 450 m<sup>2</sup>/g.

22. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit flux de ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice se forme en deux secondes ou moins après la combinaison dudit premier flux de fluide et dudit second flux de fluide.

23. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit flux de ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice se forme environ 50 millisecondes à environ 1 500 millisecondes après la combinaison dudit premier flux de fluide et dudit second flux de fluide.

24. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit premier fluide à l'étape (a) comprend en outre au moins un sel.

25. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit premier fluide à l'étape (a) comprend en outre au moins un acide.

26. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice comprend environ 40 % en poids à environ 95 % en poids d'eau ou de fluide aqueux.

27. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite combinaison s'effectue dans une zone de réaction ayant un volume allant d'environ 10 cm<sup>3</sup> à environ 500 cm<sup>3</sup>.

28. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,4:1 à 3,2:1.

29. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,2:1 à 2,8:1.

5 30. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,4:1 à 3,2:1, et ladite dispersion déstabilisée de la silice comprend au moins un sel.

31. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les débits volumétriques relatifs se situent à un rapport de débit volumétrique du premier fluide par rapport au second fluide allant de 0,2:1 à 2,8:1, et ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide.

10 32. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit latex d'élastomère comprend une base, ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide et un rapport molaire d'ions hydrogène dans ledit acide dans ledit premier fluide par rapport à ladite base dans le second fluide est d'au moins 1,0.

15 33. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit latex d'élastomère comprend une base, ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide et un rapport molaire d'ions hydrogène dans ledit acide dans ledit premier fluide par rapport à ladite base dans le second fluide allant de 1 à 4,5.

20 34. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide et dans lequel ledit latex d'élastomère présent dans ledit second fluide a une concentration d'ammoniac comprise d'environ 0,3 % en poids à environ 0,7 % en poids sur la base du poids du latex d'élastomère, et un rapport molaire d'ions hydrogène dans ledit acide dans ledit premier fluide par rapport à l'ammoniac dans ledit second fluide est d'au moins 1:1.

25 35. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite teneur en silice dudit composite élastomère-silice est d'environ 35 phr à environ 115 phr.

36. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite teneur en silice dudit composite élastomère-silice est d'environ 40 phr à environ 115 phr.

37. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend environ 10 % en poids à environ 28 % en poids de silice.

30 38. Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre la récupération de ladite phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice à pression ambiante.

39. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit premier fluide comprenant ladite dispersion déstabilisée de silice a une amplitude de potentiel zêta inférieure à 30 mV.

35 40. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un sel, dans lequel la concentration d'ions de sel dans ladite dispersion déstabilisée est comprise d'environ 10 mM à environ 160 mM.

41. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un sel, dans lequel ledit sel est présent dans ladite dispersion déstabilisée dans une quantité allant d'environ 0,2 % en poids à environ 2 % en poids sur la base du poids de ladite dispersion déstabilisée.

5 42. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide, dans lequel ledit acide est présent dans ladite dispersion déstabilisée dans une quantité allant d'environ 0,8 % en poids à environ 7,5 % en poids sur la base du poids de ladite dispersion déstabilisée.

10 43. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion déstabilisée de silice comprend au moins un acide, dans lequel la concentration d'acide dans ladite dispersion déstabilisée est comprise d'environ 200 mM à environ 1 000 mM.

44. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (c) est réalisée avec le flux continu du premier fluide à une vitesse A et le flux continu du second fluide à une vitesse B, et la vitesse A est au moins 2 fois plus rapide que la vitesse B.

15 45. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape (c) est réalisée dans une zone de réaction semi-confinée et le premier fluide a une vitesse suffisante pour induire une cavitation dans la zone de réaction lors de la combinaison avec le second fluide.

46. Procédé selon la revendication 45, dans lequel le second fluide a une vitesse suffisante pour créer un flux turbulent.

20 47. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite dispersion de silice comprend une silice modifiée en surface ayant des fragments de surface hydrophobes.

48. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit premier fluide est un fluide aqueux.

25 49. Procédé selon la revendication 48, dans lequel ledit premier fluide est un fluide aqueux, comprenant en outre au moins un sel et au moins un acide.

50. Procédé selon la revendication 1, dans lequel du noir de carbone est présent dans ledit composite élastomère-silice dans une quantité allant d'environ 10 % en poids à environ 0,1 % en poids sur la base de la matière particulaire totale présente dans ledit composite élastomère-silice.

30 51. Procédé selon la revendication 1, ledit procédé comprenant en outre la déstabilisation d'une dispersion de silice en abaissant un pH de la dispersion de silice de façon à former la dispersion déstabilisée de silice fournie à l'étape 1(a).

52. Procédé selon la revendication 1, ledit procédé comprenant en outre la déstabilisation d'une dispersion de silice en abaissant un pH de la dispersion de silice à un pH  
35 allant de 2 à 4 de façon à former la dispersion déstabilisée de silice fournie à l'étape 1(a).

53. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite silice a une surface hydrophile.

54. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ladite distribution de taille de



particule de silice est comprise d'environ 500 nanomètres à environ 50 microns.

55. Procédé selon la revendication 25, dans lequel ledit acide comprend l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique ou toute combinaison de ceux-ci.

5 56. Procédé selon la revendication 25, dans lequel ledit acide a un poids moléculaire ou un poids moléculaire moyen inférieur à 200.

57. Procédé selon la revendication 24, dans lequel ledit sel comprend au moins un sel métallique du groupe 1, 2 ou 13.

10 58. Procédé selon la revendication 24, dans lequel ledit sel comprend un sel de calcium, un sel de magnésium ou un sel d'aluminium ou une de leurs combinaisons.

59. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit latex d'élastomère est du latex de caoutchouc naturel.

15 60. Procédé selon la revendication 59, dans lequel ledit latex de caoutchouc naturel est sous la forme de latex de plantation, de concentré de latex, de latex décanté, de latex chimiquement modifié, de latex enzymatiquement modifié, ou toute combinaison de ceux-ci.

61. Procédé selon la revendication 59, dans lequel ledit latex de caoutchouc naturel est sous la forme de latex de caoutchouc naturel expoxydé.

62. Procédé selon la revendication 59, dans lequel ledit latex de caoutchouc naturel est sous la forme de concentré de latex.

20 63. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre le mélange du composite élastomère-silice avec un élastomère supplémentaire pour former un mélange de composite élastomère.

64. Procédé pour fabriquer un composé de caoutchouc comprenant

(a) la réalisation du procédé selon la revendication 1 et

25 (b) le mélange du composite élastomère-silice avec d'autres composants pour former le composé de caoutchouc, dans lequel lesdits autres composants comprennent au moins un antioxydant, du soufre, un polymère autre qu'un latex d'élastomère, un catalyseur, une huile de dilution, une résine, un agent de couplage, un ou plusieurs composites élastomère supplémentaires ou un agent de remplissage de renforcement, ou toute combinaison de ceux-  
30 ci.

65. Procédé pour fabriquer un article de caoutchouc sélectionné parmi les pneumatiques, les moulages, les fixations, les revêtements, les convoyeurs, les joints ou les chemises, comprenant

(a) la réalisation du procédé selon la revendication 1 et

35 (b) le mélangeage du composite élastomère-silice avec d'autres composants pour former un composé, et

(c) la vulcanisation du composé pour former ledit article de caoutchouc.

66. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre l'exécution d'une ou plusieurs étapes post-traitement supplémentaires après la récupération du composite élastomère-silice.

67. Procédé selon la revendication 66, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins une étape parmi :

- a) l'assèchement du composite élastomère-silice pour obtenir un mélange asséché ;
- b) le mélange ou le mélangeage du mélange asséché pour obtenir un composite élastomère-silice composé ;
- c) le broyage du composite élastomère-silice composé pour obtenir un composite élastomère-silice broyé ;
- d) la granulation ou le mélange du composite élastomère-silice broyé ;
- e) le pressage du composite élastomère-silice après la granulation ou le mélange pour obtenir un composite élastomère-silice pressé ;
- f) l'extrusion du composite élastomère-silice ;
- g) le calandrage du composite élastomère-silice ; et/ou
- h) la décomposition facultative du composite élastomère-silice pressé et le mélange avec d'autres composants.

68. Procédé selon la revendication 66, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent au moins le laminage du composite élastomère-silice.

69. Procédé selon la revendication 66, dans lequel les étapes de post-traitement comprennent la compression de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice pour éliminer environ 1 % en poids à environ 15 % en poids de fluide aqueux contenu dans celle-ci.

70. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le latex d'élastomère est amené en contact avec au moins un agent de déstabilisation lorsque la dispersion déstabilisée de silice est combinée avec le latex d'élastomère.

71. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre la mise en contact du flux de composite élastomère-silice solide ou semi-solide avec au moins un agent de déstabilisation.

72. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre l'étape d'exécution d'une ou plusieurs des étapes suivantes avec la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice :

- a) le transfert de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice dans un réservoir ou un récipient de retenue ;
- b) le chauffage de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice pour réduire la teneur en eau ;
- c) l'exposition de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de

la silice à un bain acide ;

d) le traitement mécanique de la phase continue de caoutchouc solide ou semi-solide contenant de la silice pour réduire la teneur en eau.

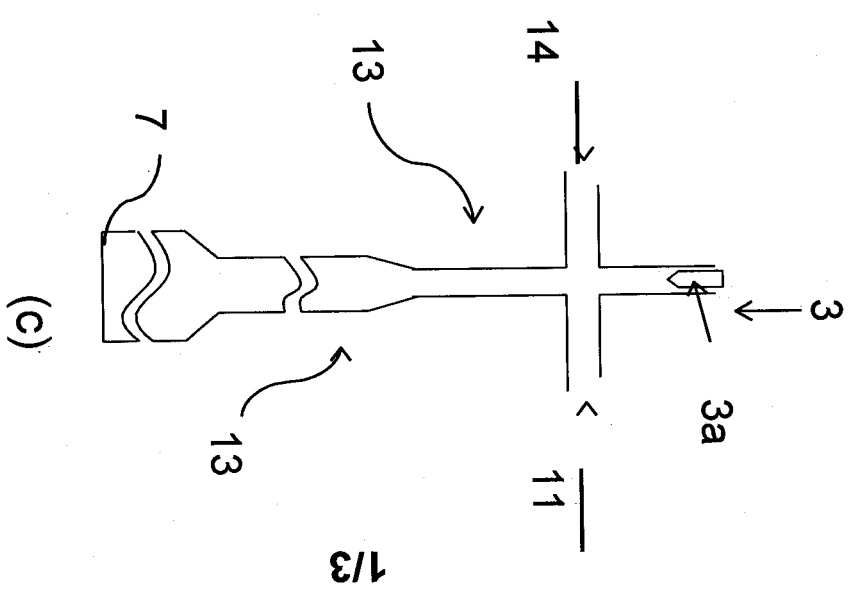
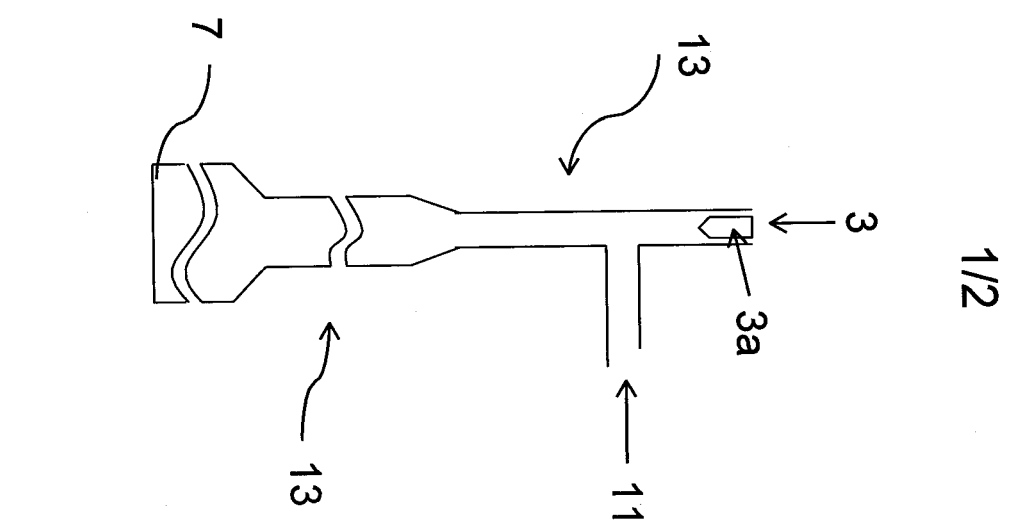
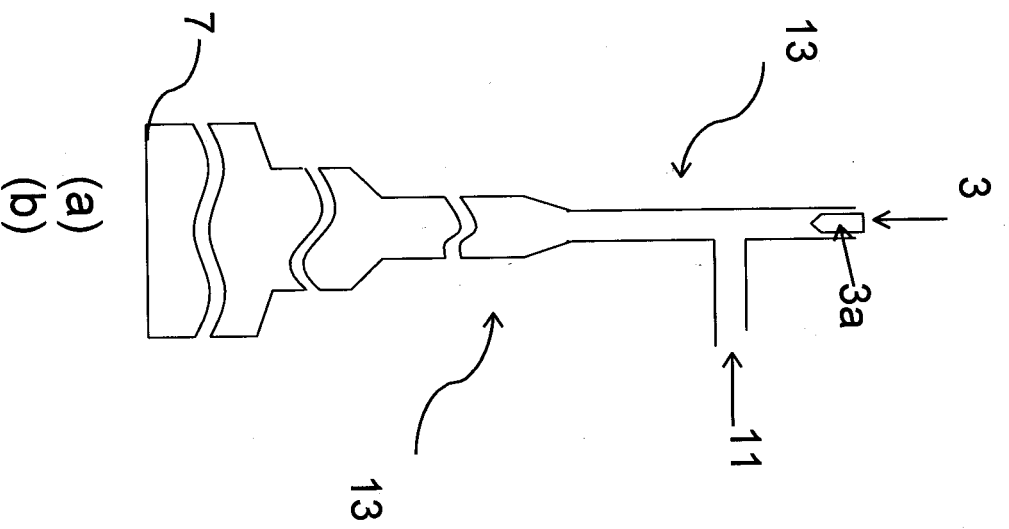
73. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composite élastomère-silice est une phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice et ledit procédé comprenant en outre la conversion de ladite phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice en phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice.

74. Procédé selon la revendication 72, dans lequel ladite phase continue de caoutchouc semi-solide contenant de la silice est convertie en ladite phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice par traitement avec un fluide aqueux comprenant au moins un acide ou au moins un sel ou une combinaison d'au moins un acide et d'au moins un sel.

75. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit second fluide comprend un mélange de deux ou plus latex d'élastomère différents.

76. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit procédé comprend en outre la fourniture d'un ou plusieurs fluides supplémentaires et la combinaison du ou des fluides supplémentaires avec lesdits premier et second flux de fluide, dans lequel ledit ou lesdits fluides supplémentaires comprennent un ou plusieurs fluides de latex d'élastomère et lesdits fluides supplémentaires sont identiques ou différents dudit latex d'élastomère présent dans ledit second flux de fluide.

77. Article de la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice selon le procédé de la revendication 1 et comprenant au moins 40 phr de silice dispersée dans du caoutchouc naturel et au moins 40 % en poids de fluide aqueux, et ayant une dimension en longueur (L), dans lequel l'article de la phase continue de caoutchouc solide contenant de la silice peut être étiré jusqu'à au moins 130 de (L) sans se rompre.



Zone de réaction processus A

Zone de réaction processus B

FIG. 1

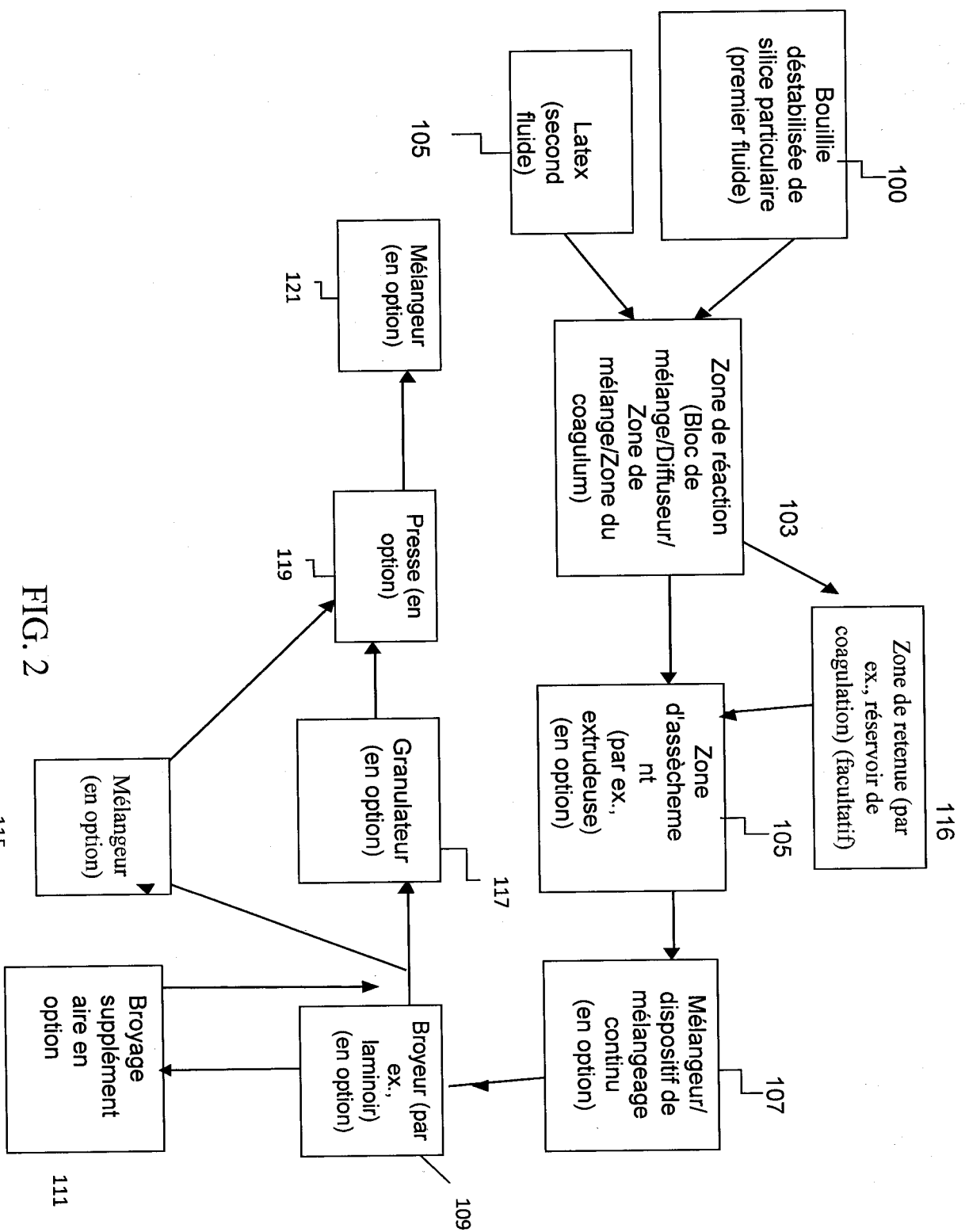


FIG. 2

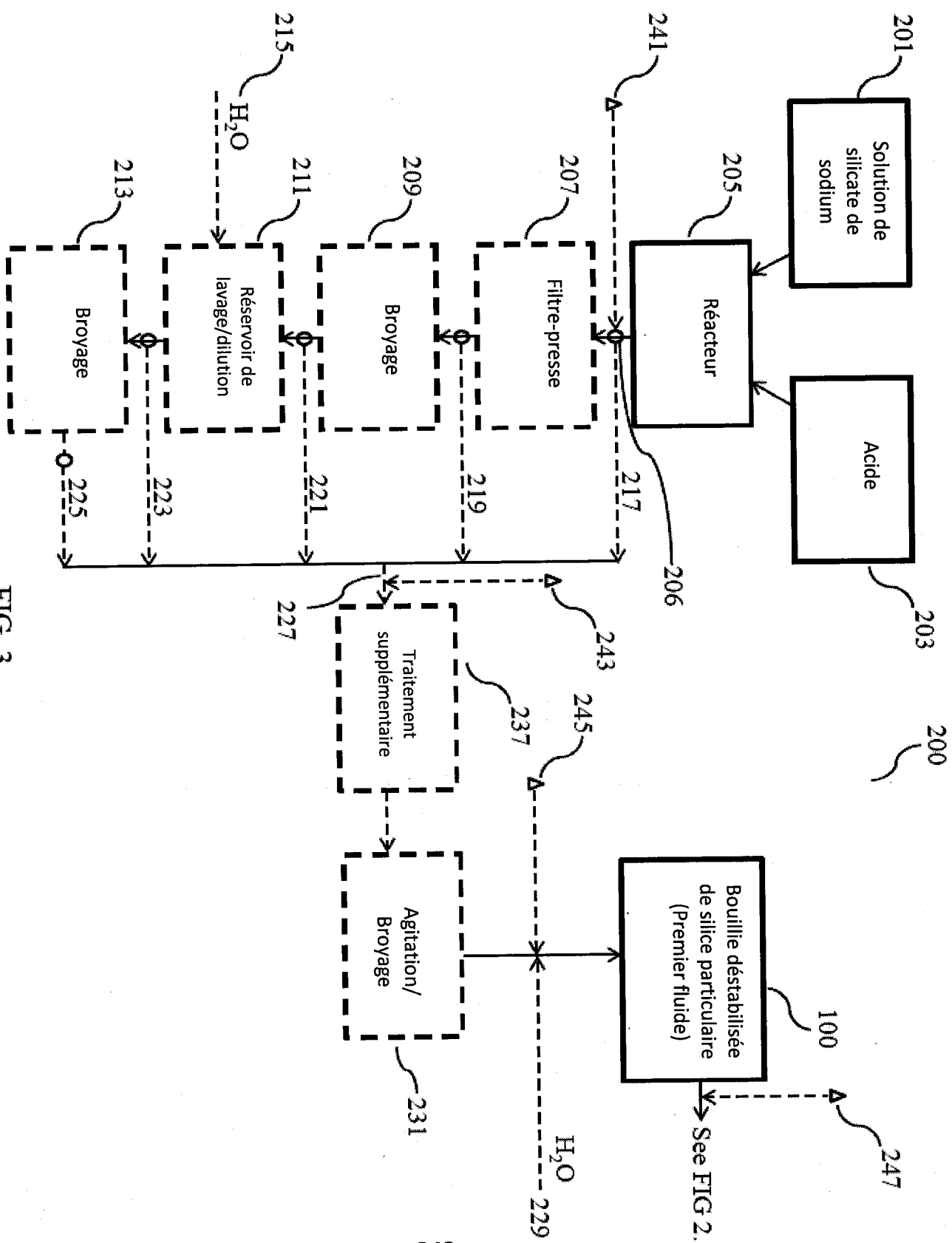


FIG. 3

# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

US6048923 A (MABRY MELINDA ANN [US] ET ALL.) 11 avril 2000 (2000/04/11)

US2015038617 A1 (DE GAUDEMARIS BENOIT [FR] ET AL.) 5 février 2015 (2015/02/05)

US2012259035 A1 (BERRIOT JULIEN [FR] ET AL.) 11 octobre 2012 (2012/10/11)

US3700620 A (BURKE OLIVER W JR) 24 octobre 1972 (1972/10/24)

US2002016404 A1 (MABRY MELINDA ANN [US] ET AL.) 7 février 2002 (2002/02/07)

US2013317137 A1 ((A1 B2) THOMASSON DAMIEN [FR] ET AL.) 28 novembre 2013 (2013/11/28)

US2009062428 A1 (ZHANG XUAN [US] ET AL.) 5 mars 2009 (2009/03/05)

WO2011034589 A2 (CABOT CORP [US]) 24 mars 2011 (2011/03/24)

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

NEANT

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

NEANT