



(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: 11 2016 003 169.6
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2016/042081
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2017/011548
(86) PCT-Anmeldetag: 13.07.2016
(87) PCT-Veröffentlichungstag: 19.01.2017
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: 12.04.2018
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16.05.2024

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

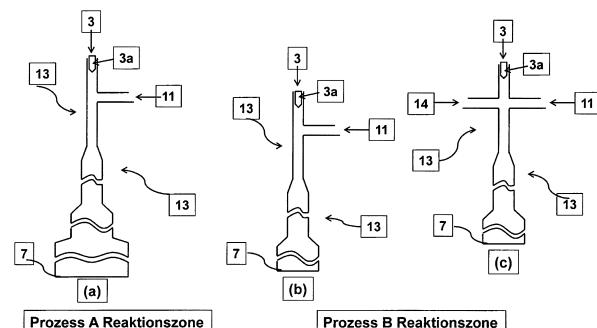
Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 62/192,891 15.07.2015 US	Billerica, Mass., US; Adler, Gerald D., Billerica, Mass., US; McDonald, Duane G., Cambridge, Mass., US; Grosz, Ron, Billerica, Mass., US
(73) Patentinhaber: Cabot Corporation, Boston, Mass., US	(56) Ermittelter Stand der Technik:
(74) Vertreter: Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE	DE 11 2011 103 093 T5 US 2012 / 0 259 035 A1 US 2015 / 0 038 617 A1 US 3 700 620 A WO 2011/ 034 589 A2
(72) Erfinder: Xiong, Jincheng, Billerica, Mass., US; Green, Martin C., Billerica, Mass., US; Williams, William R., Charlotte, N.C., US; Fomitchev, Dmitry,	

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES ELASTOMERKOMPOSITS, NACH DIESEM VERFAHREN ERHÄLTLICHER FESTER SILICA-HALTIGER KONTINUIERLICHER KAUTSCHUKPHASENARTIKEL SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER KAUTSCHUKMISCHUNG UND EINES KAUTSCHUKARTIKELS**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit, welches umfasst:

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, welches eine destabilisierte Silicadispersion mit einer Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, welches einen Elastomerlatex umfasst;
- (b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- (c) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, um eine Strömung einer festen Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Herstellen von Silica-Elastomer-Kompositen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein mit Silica verstärktes Elastomerkomposit, das durch ein nasses Masterbatch-Verfahren gebildet wird.

[0002] Zahlreiche Produkte von kommerzieller Bedeutung werden aus elastomeren Zusammensetzungen gebildet, wobei teilchenförmiges Verstärkungsmaterial in verschiedenen synthetischen Elastomeren, Naturkautschuk- oder Elastomer-Mischungen dispergiert ist. Ruß und Silica zum Beispiel werden häufig als Verstärkungsmittel in Naturkautschuk und anderen Elastomeren verwendet. Es ist üblich, einen Masterbatch herzustellen, d. h. eine Vormischung aus Verstärkungsmaterial, Elastomer und verschiedenen optionalen Additiven, wie Extenderöl. Zahlreiche Produkte von kommerzieller Bedeutung werden aus solchen elastomeren Zusammensetzungen gebildet. Solche Produkte umfassen beispielsweise Fahrzeugeile, bei denen verschiedene Elastomerzusammensetzungen für den Laufflächenabschnitt, die Seitenwände, die Drahtummantelung und die Karkasse verwendet werden können. Andere Produkte umfassen beispielsweise Motorlagerbuchsen, Förderbänder, Scheibenwischer, Dichtungen, Laufbuchsen, Räder, Stoßstangen und dergleichen.

[0003] Eine gute Dispersion von teilchenförmigen Verstärkungsmitteln in Kautschuk-Mischungen wurde seit einiger Zeit als eines der wichtigsten Ziele zum Erreichen einer guten Qualität und einer konsistenten Produktleistung erkannt, und beträchtliche Anstrengungen wurden der Entwicklung von Verfahren zur Verbesserung der Dispersionsqualität gewidmet. Masterbatch und andere Mischvorgänge haben direkte Auswirkungen auf die Mischeffizienz und die Dispersionsqualität. Im Allgemeinen, zum Beispiel, wenn Ruß verwendet wird, um Kautschuk zu verstärken, können akzeptable Ruß-Makrodispersionen oft in einem trocken gemischten Masterbatch erreicht werden. Eine gleichmäßige Silicadispersion hoher Qualität durch Trockenmischverfahren bereitet jedoch Schwierigkeiten, und die Industrie hat verschiedene Lösungen angeboten, um dieses Problem anzugehen, wie zum Beispiel gefälltes Silica in Form von fließfähigem Granulat mit „hochdispersierbarem Silica“ oder „HDS“. Ein intensiveres Mischen kann die Silicadispersion verbessern, aber auch das Elastomer, in das der Füllstoff dispergiert wird, zersetzen. Dies ist besonders problematisch im Falle von Naturkautschuk, der sehr anfällig für mechanische / thermische Zersetzung ist.

[0004] Zusätzlich zu Trockenmischtechniken ist es bekannt, einen Elastomer-Latex oder eine Polymerlösung und eine Ruß- oder Silica-aufschämmung einem Rührbehälter zuzuführen. Solche „nassen Masterbatch“-Techniken können mit Naturkautschuk-Latex und emulgierten synthetischen Elastomeren, wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), verwendet werden. Während diese Nasstechnik vielversprechend ist, wenn der Füllstoff Ruß ist, stellt diese Nasstechnik, wenn der Füllstoff Silica ist, eine Herausforderung für die Erzielung eines annehmbaren Elastomer-Kompositen dar. Spezifische Techniken zur Herstellung von nassen Masterbatch, wie demjenigen, das im US-Patent Nr. 6,048,923 offenbart ist, waren nicht wirksam zur Herstellung von Elastomer-Kompositen, die Silicateilchen als einziges oder hauptsächliches Verstärkungsmittel verwenden.

[0005] DE 11 2011 103 093 T5 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Silica-enthaltenden Elastomer-Kompositen, worin ein kontinuierlicher Strom eines ersten Fluids, umfassend Silica, unter Druck, und ein kontinuierlicher Strom mindestens eines zweiten Fluids, umfassend Elastomer-Latex, bereitgestellt werden und der erste Fluidstrom mit dem zweiten Fluidstrom mit einer ausreichend energetischen Wucht vereinigt werden, um das Silica in dem Elastomer-Latex zu verteilen und einen Strom einer festen oder halbfesten Silica-enthaltenden kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten. Ferner offenbart die DE 11 2011 103 093 T5, dass eine Säure oder ein Salz zur weiteren Koagulation zugegeben werden kann, nachdem das Silica-enthaltende erste Fluid und das Elastomer-Latex vereinigt wurden. Gemäß DE 11 2011 103 093 T5 ist das erste Fluid, das Silica enthält, stabil.

[0006] Demgemäß besteht ein Bedarf, Verfahren zu verbessern, die Silica in Elastomer-Komposite in einem nassen Masterbatch-Verfahren einarbeiten, wie zum Beispiel eines, das die Vereinigung von zwei Fluiden unter kontinuierlichen Hochenergie-Aufprallbedingungen verwendet, um ein akzeptables Elastomer-Komposit zu erhalten, das Silicateilchen als einziges oder Hauptverstärkungsmittel umfasst.

ZUSAMMENFASSUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0007] Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verfahren zum Herstellen von Elastomerkompositen unter Verwendung eines nassen Masterbatch-Verfahrens, das die Verwendung von Silica erlaubt und dennoch wünschenswerte Silica-Elastomer-Komposite erzielt.

[0008] Um diese und andere Vorteile zu erreichen, und in Übereinstimmung mit den Zwecken der vorliegenden Erfindung, wie hierin verkörpert und breit beschrieben, betrifft die vorliegende Erfindung die kontrollierte und selektive Anordnung oder Einführung von Silica in einem nassen Masterbatch-Verfahren, das ein Elastomerkomposit bildet.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Elastomerkomposit in einem nassen Masterbatch-Verfahren, welches umfasst:

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, welches eine destabilisierte Silicadispersion mit einer Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, welches einen Elastomerlatex umfasst;
- (b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- (c) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, um eine Strömung einer festen Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.

[0010] Das heißt, das Vereinigen ist derart, dass das Silica innerhalb des Elastomerlatex dispergiert wird und parallel (oder fast parallel) der Elastomerlatex von einem flüssigen zu einem festen oder halbfesten Elastomerkomposit umgewandelt wird. Dies kann beispielsweise in zwei Sekunden oder weniger, wie einem Bruchteil einer Sekunde, geschehen, da das eine Fluid auf das andere Fluid mit ausreichender Energie auftrifft, um die gleichförmige und innige Verteilung von Silicateilchen in dem Elastomer zu bewirken.

[0011] Die Verwendung einer destabilisierten Dispersion von Silica in diesem Masterbatch-Verfahren ermöglicht die Bildung eines Elastomerkomposit mit wünschenswerten Eigenschaften.

[0012] Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer Kautschukmischung, umfassend:

- (a) das Durchführen des oben beschriebenen Verfahrens der Erfindung, und
- (b) das Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten, um die Kautschukmischung zu bilden, wobei die anderen Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel, Schwefel, ein anderes Polymer als ein Elastomerlatex, Katalysator, Extenderöl, Harz, Haftvermittler, einen oder mehrere zusätzliche Elastomerkomposit(e) oder verstärkenden Füllstoff, oder beliebige Kombinationen davon umfassen.

[0013] Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Kautschukartikels ausgewählt aus Reifen, Formteilen, Halterungen, Auskleidungen, Förderbändern, Dichtungen, oder Ummantelungen, umfassend:

- (a) das Durchführen des oben beschriebenen Verfahrens der Erfindung,
- (b) das Vermischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten zum Bilden einer Mischung, und
- (c) das Vulkanisieren der Mischung, um den Kautschukartikel zu bilden.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Elastomerkomposite, die aus einem oder mehreren der Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildet sind. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Gegenstände, die aus dem (den) Elastomerkomposit(en) der vorliegenden Erfindung hergestellt sind oder diese(n) umfassen.

[0015] Insbesondere betrifft die Erfindung einen festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphasenartikel erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren der Erfindung, umfassend mindestens 40 Teile pro

hundert Kautschuk (phr) in Naturkautschuk dispergiertes Silica, und mindestens 40 Gew.-% eines wässrigen Fluids, und mit einer Längenabmessung (L); wobei der feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphasenartikel, auf 130-150% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.

[0016] Es versteht sich, dass sowohl die vorangehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende detaillierte Beschreibung nur beispielhaft und erläuternd sind und eine weitere Erklärung der beanspruchten vorliegenden Erfindung liefern sollen.

[0017] Die beigefügten Zeichnungen, die in dieser Anmeldung enthalten sind und einen Teil von ihr bilden, veranschaulichen verschiedene Merkmale der vorliegenden Erfindung und dienen zusammen mit der Beschreibung dazu, die Prinzipien der vorliegenden Erfindung zu erläutern.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 (a), 1 (b) und 1 (c) sind Diagramme, die beispielhafte Mischvorrichtungen veranschaulichen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können und die in einigen der Beispiele verwendet wurden.

Fig. 2 ist ein Blockdiagramm verschiedener Schritte, die bei der Bildung des Elastomerkompositen gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und bei der Herstellung von Kautschukmischungen mit solchen Elastomerkompositen auftreten können.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft die selektive und strategische Einführung von Silica in einen Elastomerlatex in einem kontinuierlichen, schnellen, nassen Masterbatch-Verfahren. Dieses Verfahren kann in einer halbbegrenzten Reaktionszone, wie einer röhrenförmigen Mischkammer oder einer anderen Mischkammer einer Vorrichtung, die zur Durchführung eines solchen Verfahrens unter kontrollierten Volumenstrom- und Geschwindigkeitsparametern geeignet ist, durchgeführt werden, was zu vorteilhaften Eigenschaften führt, die nur durch diesen selektiven und strategischen Einsatz von Silica erreicht werden. Wie hier im Detail erläutert wird, verwendet die vorliegende Erfindung gemäß „selektiv“ eine destabilisierte Dispersion von Silica. Und gemäß „strategischer“ Einführung verwendet die vorliegende Erfindung mindestens zwei getrennte Fluide, ein Fluid, das einen Elastomerlatex enthält, und ein anderes Fluid, das die destabilisierte Dispersion von Silica enthält. Die zwei Fluide können in eine Reaktionszone gepumpt oder überführt werden, beispielsweise in eine halbbegrenzte Reaktionszone. Die zwei Fluide können unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter ausgewählten Volumenstrom- und Geschwindigkeitsbedingungen vereinigt werden. Das Vereinigen unter Druck mit ausgewählten unterschiedlichen Geschwindigkeitsbedingungen ist ausreichend energiereich, dass das Silica innerhalb von zwei Sekunden oder weniger, beispielsweise in Millisekunden, innerhalb des Elastomerlatex verteilt werden kann, und der Elastomerlatex wird von einer flüssigen in eine feste Phase umgewandelt, wie z. B. in ein Silica-Elastomer-Komposit in Form einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase.

[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit, umfassend, im Wesentlichen bestehend aus, bestehend aus, oder umfassend:

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, umfassend eine destabilisierte Silicadispersion mit einer Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV, und Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms eines zweiten Fluids, umfassend Elastomerlatex;
- (b) Einstellen der Volumenströme des ersten Fluids und des zweiten Fluids unter Bildung eines Elastomerkomposit mit einem Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr; und
- (c) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms (beispielsweise in einer halbbegrenzten Reaktionszone) mit ausreichender Wucht, um das Silica in dem Elastomerlatex zu verteilen, um einen Strom einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten. Das Verfahren wandelt den Elastomerlatex von einer Flüssigkeit in einen Strom einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase um. Die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann als ein im Wesentlichen kontinuierlicher Strom der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase gewonnen werden.

[0020] Weitere Einzelheiten und / oder Optionen für die Verfahren der vorliegenden Erfindung werden nachstehend beschrieben.

[0021] Wie hierin verwendet, bedeutet „Silica“ teilchenförmiges Siliciumdioxid oder ein mit Siliciumdioxid beschichtetes Teilchen und schließt ausgefällt Silica in irgendeiner Form, wie hochdispergierbare (HDS) Granulate, Nicht-HDS-Granulate, Silicaaggregate und Silicateilchen; kolloidales Silica; pyrogenes Silica; und beliebige Kombinationen davon ein. Solches Siliciumdioxid oder mit Siliciumdioxid beschichtete Teilchen können chemisch behandelt worden sein, um funktionelle Gruppen zu umfassen, die an die Silicaoberfläche gebunden (angeheftet (z. B. chemisch gebunden) oder angehaftet (z. B. adsorbiert)) sind. Somit schließt „Silica“ jedes Teilchen, das eine Oberfläche aufweist, die im Wesentlichen aus Silica besteht, oder Silica ein, an das funktionelle Gruppen gebunden oder angeheftet sind.

[0022] Wie hierin verwendet, bedeutet „Dispersion“ eine stabile Suspension von festen Teilchen in wässrigem Fluid, wobei die Ladung an der Oberfläche der Teilchen eine Teilchenagglomeration verhindert und die Dispersion durch eine Zeta-Potential-Magnitude von größer als oder gleich 30 mV gekennzeichnet ist.

[0023] Das Zeta-Potential wird verwendet, um die Stabilität von geladenen Teilchen, wie z. B. Silicateilchen, zu messen, die in einem Fluid dispergiert sind. Die Messung des Zeta-Potentials kann eine Varianz von beispielsweise + / - 2 mV haben, und wie hierin verwendet, bezieht sich die Zeta-Potential-Magnitude auf den Absolutwert der Zahl, z. B. hat ein Zeta-Potential-Wert von minus 30 mV eine größere Magnitude als ein Zeta-Potential-Wert von minus 10 mV.

[0024] Wie hierin verwendet, bedeutet „destabilisierte Dispersion“ eine Suspension von festen Teilchen in einem wässrigen Fluid, wobei die Ladung an der Oberfläche der Teilchen durch die Anwesenheit eines Mittels oder durch Behandlung der festen Teilchen reduziert wurde, und ist gekennzeichnet durch eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV oder bevorzugter ein Zeta-Potential von weniger als 28 mV oder weniger als 25 mV. Das wässrige Fluid kann Wasser, ein mit Wasser mischbares Fluid (z. B. Alkohol oder Ether), ein teilweise mit Wasser mischbares Fluid oder eine Mischung von Fluiden sein, die mindestens ein mit Wasser mischbares oder teilweise mit Wasser mischbares Fluid enthält.

[0025] Wie hierin verwendet, bedeuten die Ausdrücke „Silicaaufschlammung“ und „Dispersion“ eine Dispersion von Silica in einem wässrigen Fluid, wobei die Ladung an der Oberfläche des Silicas eine Teilchenagglomeration verhindert und die Dispersion durch einen Zeta-Potential-Wert mit einer Magnitude von mindestens 30 mV gekennzeichnet ist. Eine Silicaaufschlammung oder-dispersion kann durch Behandlung mit genügend Mittel(n) oder durch Behandlung des Silicas destabilisiert werden, um die Ladung auf der Oberfläche des Silicas zu reduzieren, und die resultierende destabilisierte Silicaaufschlammung (oder destabilisierte Silicadispersion) ist durch eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV gekennzeichnet.

[0026] Wie hier verwendet, sollen die Ausdrücke „einheitlich“ und „gleichförmig“ herkömmlicherweise für den Fachmann bedeuten, dass die Konzentration einer Komponente, beispielsweise eines teilchenförmigen Füllstoffs, in einem beliebigen gegebenen Bruchteil oder Prozentanteil (z. B. 5%) eines Volumens die gleiche (z. B. innerhalb von 2%) wie die Konzentration dieser Komponente im Gesamtvolumen des fraglichen Materials, z. B. des Elastomerkomposit oder der Dispersion ist. Der Fachmann wird in der Lage sein, die statistische Einheitlichkeit des Materials, falls erforderlich, mittels Messungen der Konzentration der Komponente unter Verwendung mehrerer Proben zu überprüfen, die von verschiedenen Stellen (zum Beispiel nahe der Oberfläche oder tiefer in der Masse) genommen wurden.

[0027] Wie hierin verwendet, bedeutet ein „Silica-Elastomer-Komposit“ ein Masterbatch (eine Vormischung aus verstärkendem Material, Elastomer und verschiedenen optionalen Additiven, wie Extenderöl) aus kohärentem Kautschuk, umfassend eine verstärkende Menge (z. B. 15 phr bis 180 phr) von dispergiertem Silica. Das Silica-Elastomer-Komposit kann wahlweise weitere Komponenten, wie Säure, Salz, Antioxidationsmittel, Antiabbaumittel, Haftvermittler, geringe Mengen (z. B. 10 Gew.-% oder weniger der gesamten Teilchen) anderer Teilchen, Verarbeitungshilfsmittel und / oder Extenderöl, oder irgendwelche Kombinationen davon enthalten.

[0028] Wie hierin verwendet, bedeutet eine „feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase“ ein Komposit mit einer kontinuierlichen Kautschukphase und einer einheitlich dispergierten Phase von Silica und beispielsweise bis zu 90 Gew.-% wässrigem Fluid. Die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann in Form eines kontinuierlichen Seils oder Wurms vorliegen. Wenn diese Artikel komprimiert werden, wird Wasser freigesetzt. Die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann wahlweise weitere Kompo-

nenten, wie Säure, Salz, Antioxidationsmittel, Haftvermittler, geringe Mengen anderer Teilchen (z. B. 10 Gew.-% oder weniger der gesamten Teilchen) und / oder Verarbeitungsöl, oder irgendwelche Kombinationen davon enthalten.

[0029] Wie hierin verwendet, bedeutet eine „halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase“ ein Komposit mit einer pastenartigen Konsistenz mit einer Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Das halbfeste Produkt hat eine kontinuierliche Phase aus Kautschuk mit eingeschlossenem Silica, das gleichmäßig in der gesamten Kautschukphase verteilt ist. Die halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase bleibt kohärent und verdrängt Wasser unter Beibehaltung des Feststoffgehalts bei weiterer Handhabung in einem oder mehreren nachfolgenden Arbeitsgängen, die ausgewählt sind, um das pastenartige oder gelartige Material zu einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu entwickeln.

[0030] Wie hierin verwendet, ist ein „kohärentes“ Material ein Material, das in einer im Wesentlichen einheitlichen Form existiert, die durch die Adhäsion vieler kleinerer Teile erzeugt wurde, wie eine elastische, feste Kautschukmasse, die durch die Adhäsion vieler kleiner Kautschukteilchen aneinander erzeugt wird.

[0031] Wie hierin verwendet, ist ein „kontinuierlicher Strom“ ein stetiger oder konstanter Strom eines Fluids ohne Unterbrechung von einer Versorgungsquelle (z. B. Tank). Es versteht sich jedoch, dass vorübergehende Unterbrechungen (z. B. eine Sekunde oder einige Minuten) der Strömung immer noch als ein kontinuierlicher Strom betrachtet werden (z. B. wenn die Versorgung von verschiedenen Versorgungsspeicherbe reichen wie Tanks und dergleichen umgeschaltet wird, oder Ströme unterbrochen werden zur Anpassung an nachgeschaltete Prozesse oder Wartung der Anlage).

[0032] Das Elastomerkomposit kann in einem kontinuierlichen Strömungsverfahren hergestellt werden, das eine flüssige Mischung aus Elastomerlatex und destabilisierter Silicadispersion umfasst. Jede Vorrichtung oder Apparatur oder jedes System kann verwendet werden, vorausgesetzt, die Vorrichtung, Apparatur oder das System kann so betrieben werden, dass eine flüssige Mischung aus Elastomerlatex und einer destabilisierten Silicadispersion unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter kontrollierten Volumenstrom-, Druck-, und Geschwindigkeitsbedingungen vereinigt werden kann, einschließlich, aber ohne darauf beschränkt zu sein, der in **Fig. 1 (a), (b) oder (c)** gezeigten Vorrichtung oder irgendeiner Art von Eduktor oder Ejektor oder irgendeiner anderen Vorrichtung, die angeordnet ist, um einen kontinuierlichen Strom von mindestens zwei Flüssigkeitsströmen unter kontrollierten Volumenstrom-, Druck- und Geschwindigkeitsbedingungen in und durch eine Reaktionszone zu vereinigen. Die in US 2011/0021664 A1, US Patent 6,048,923, WO 2011/034589 A2, WO 2011/034587 A2, US 2014/0316058 A1 und WO 2014/110499 A2 beschriebene Vorrichtung kann auch für die hierin beschriebenen Verfahren verwendet oder angepasst werden. Es können auch Ejektoren und Eduktoren oder Siphone, wie Wasserstrahleduktoren oder Dampfstrahlsiphone verwendet werden (z. B. solche, die im Handel von Schutte & Koerting, Trevose, PA, erhältlich sind).

[0033] Die Vorrichtung kann verschiedene Vorratsbehälter, Rohre, Ventile, Zähler und Pumpen umfassen, um den Volumenstrom, den Druck und die Geschwindigkeit zu steuern. Ferner können, wie am Einlass (3) in den **Fig. 1 (a), (b) und (c)** gezeigt, verschiedene Arten und Größen von Düsen oder anderen Öffnungsgrößensteuerelementen (3a) verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Silicaaufschämmung zu steuern. Die volumetrische Abmessung der Reaktionszone (13) kann ausgewählt werden, um gewünschte Volumenströme der Fluide und des Elastomerkomposit bereitzustellen. Der Einlass (11), der den Elastomerlatex der Reaktionszone zuführt, kann verjüngt sein, um unterschiedliche Volumenstromraten und Geschwindigkeiten bereitzustellen. Die Vorrichtungen können einen Einlass (11) mit gleichförmigem Durchmesser ohne jegliche Verjüngung an der zur Reaktionszone führenden Öffnung aufweisen.

[0034] Bei dem Verfahren werden ein Fluid, das einen Elastomerlatex einschließt, und ein zusätzliches Fluid, das eine destabilisierte Dispersion von Silica enthält, die zum Beispiel als ein Strahl unter Druck zugeführt werden, unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter ausgewählten Volumenstromraten, Druck und Geschwindigkeiten vereinigt, um die beiden Fluide schnell und innig zu vermischen. Das Vereinigen, zum Beispiel in einem halbbegrenzten Raum unter Druck, ist derart, dass das Silica in dem gesamten Elastomerlatex verteilt wird, und parallel wird der Elastomerlatex von einer flüssigen in eine feste oder halbfeste Phase umgewandelt, d. h. es findet eine Flüssig-Fest-Inversion oder Koagulation des Latex statt, wobei das verteilte Silica und Wasser in dem Kautschuk eingefangen werden und eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in einem kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Strom aus der Reaktionszone (z. B. von der Öffnung unten (7) in den **Fig. 1 (a) - (c)**) gebildet wird. An diesem Punkt kann das Produkt als ein Elastomerkomposit aus einer kontinuierlichen Kautschukphase, die Silicateilchen enthält, ein Silica-

haltiger kohärenter Kautschuk oder ein Silica-Elastomer-Komposit angesehen werden. Es wird angenommen, dass die Silicateilchen zuerst in dem Elastomerlatex verteilt werden müssen, um das gewünschte Produkt zu erhalten, und die Inversion von flüssiger zu fester Phase folgt unmittelbar auf die Silicaverteilung. Mit der kontinuierlichen und extrem schnellen Rate des Vereinigens der Fluide (d. h. weniger als 2 Sekunden, weniger als 1 Sekunde, weniger als 0,5 Sekunden, weniger als 0,25 Sekunden, weniger als 0,1 Sekunden oder in der Größenordnung von Millisekunden) und dem energetischen und innigen Vermischen von relativ kleinen Volumina von Fluiden in der Reaktionszone (z. B. Fluidvolumina in der Größenordnung von 10 bis 500 cm³), können die parallelen Schritte der Verteilung der Silicateilchen und die Umwandlung von Flüssigkeit in Festphase des Elastomerlatex fast gleichzeitig geschehen. Die „Reaktionszone“, wie sie hier verwendet wird, ist die Zone, in der das innige Mischen zusammen mit der Koagulation der Mischung auftritt. Die Mischung bewegt sich durch die Reaktionszone und zu einem Auslass (7).

[0035] Ein beispielhaftes Verfahren zum Herstellen des Elastomerkompositum umfasst das gleichzeitige Zuführen eines ersten Fluids, das eine destabilisierte Silicadispersion umfasst, und eines zweiten Fluids, das ein Elastomerlatexfluid (z. B. Naturkautschuklatex) umfasst, in eine Reaktionszone. Das erste Fluid, das die destabilisierte Silicadispersion umfasst, kann mit einer Strömungsrate basierend auf seinem Volumen zugeführt werden, und das zweite Fluid, das den Elastomerlatex umfasst, kann mit einer Strömungsrate basierend auf seinem Volumen (d. h. Volumenstromraten) zugeführt werden. Die Volumenströme entweder des ersten Fluids, des zweiten Fluids oder sowohl des ersten als auch des zweiten Fluids können so eingestellt oder bereitgestellt werden, dass ein Elastomerkomposit mit einem Silicagehalt von 15 bis 180 Teilen pro hundert Gewicht Kautschuk (phr) erhalten wird (z.B. von 35 bis 180 phr, von 20 phr bis 150 phr, von 25 phr bis 125 phr, von 25 phr bis 100 phr, von 35 bis 115 phr oder von 40 phr bis 115 phr oder von 40 phr bis 90 phr und dergleichen). Das Fluid, das die destabilisierte Dispersion von Silica enthält, kann in einigen Ausführungsformen hierin als das erste Fluid bezeichnet werden.

[0036] Dieses Fluid ist ein separates Fluid von dem Fluid, das den Elastomerlatex enthält. Jedes Fluid kann durch einen Einlass- oder Injektionspunkt oder durch mehr als einen Einlass- oder Injektionspunkt eingeleitet werden.

[0037] Das Volumenstromverhältnis des ersten Fluids (destabilisierte Silicadispersion) zu dem zweiten Fluid (Latexfluid) kann eingestellt werden, um die Bildung des gewünschten Elastomerkompositum zu ermöglichen. Beispiele für solche Volumenstromverhältnisse umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, ein Volumenstromverhältnis von 0,4: 1 (erstes Fluid zu zweitem Fluid) bis 3,2: 1; von 0,2: 1 bis 2: 1 und dergleichen. Das Volumenstromverhältnis zwischen dem ersten Fluid und dem zweiten Fluid kann durch jedes Mittel oder Verfahren eingestellt werden. Zum Beispiel kann die Volumenstromrate des ersten oder zweiten Fluids oder von beiden eingestellt werden durch a) Erhöhen der Volumenstromrate, b) Verringern der Volumenstromrate und / oder c) Einstellen der Strömungsraten der Fluide relativ zu einander. Druck, der durch physikalische Beschränkungen erzeugt wird, die auf die Strömung des ersten Fluids ausgeübt werden, verursacht die Bildung eines Hochgeschwindigkeitsstrahls, der es ermöglicht, dass die Vereinigung der destabilisierten Silicadispersion mit dem Elastomerlatex schnell erfolgt, beispielsweise in einem Bruchteil einer Sekunde. Als ein Beispiel kann die Zeit, während der zwei Fluide gemischt werden und eine Inversion von flüssiger zu fester Phase auftritt, in der Größenordnung von Millisekunden liegen (z. B. 50 ms bis 1500 ms oder 100 ms bis 1000 ms). Wenn bei einer gegebenen Auswahl von Fluiden die Geschwindigkeit des ersten Fluids zu langsam ist, um die Fluide angemessen zu vermischen, oder wenn die Verweilzeit zu kurz ist, dann kann sich keine feste Kautschukphase und kein fester Produktstrom entwickeln. Wenn die Dauer des Verfahrens zu lang ist, kann sich ein Gegendruck in der Reaktionszone entwickeln und der kontinuierliche Materialstrom gestoppt werden. Wenn die Geschwindigkeit des ersten Fluids zu schnell ist und die Dauer des Verfahrens zu kurz ist, kann sich ebenfalls keine feste Kautschukphase und kein fester Produktstrom entwickeln.

[0038] Wie zuvor beschrieben, können die relativen Volumenströme des ersten Fluids (destabilisierte Silicaaufschämmung) und des zweiten Fluids (Latex) eingestellt werden, und wenn mindestens ein Salz als Destabilisierungsmittel verwendet wird, ist es bevorzugt, das Volumenstromverhältnis einer destabilisierten Silicaaufschämmung zu einem Elastomerlatex so einzustellen, dass es 0,4: 1 bis 3,2: 1 beträgt. Andere Strömungsverhältnisse können verwendet werden.

[0039] Wenn mindestens eine Säure als Destabilisierungsmittel verwendet wird, ist es bevorzugt, das Volumenstromverhältnis von destabilisierter Silicaaufschämmung zu Elastomerlatex so einzustellen, dass es 0,2: 1 bis 2: 1 beträgt. Andere Strömungsverhältnisse können verwendet werden.

[0040] Der Elastomerlatex kann mindestens eine Base (wie Ammoniak) enthalten, und die destabilisierte Silicadispersion kann durch Zugabe von mindestens einer Säure erreicht werden, wobei das Molverhältnis der Säure in dem ersten Fluid (Silica) und der Base (z. B. Ammoniak) in dem zweiten Fluid (Latex) mindestens 1,0 oder mindestens 1,1 oder mindestens 1,2, wie von 1 bis 2 oder 1,5 bis 4,5 beträgt. Die Base kann in einer Vielzahl von Mengen in dem Elastomerlatex vorhanden sein, wie 0,3 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Elastomerlatex) oder andere Mengen unterhalb oder oberhalb dieses Bereichs, jedoch nicht darauf beschränkt.

[0041] Die destabilisierte Silicadispersion kann der Reaktionszone vorzugsweise als kontinuierlicher Strahl von eingespritztem Fluid mit hoher Geschwindigkeit, z. B. 6 m/s bis 250 m/s oder 30 m/s bis 200 m/s oder 10 m/s bis 150 m/s oder 6 m/s bis 200 m/s, zugeführt werden, und das Fluid, das den Elastomerlatex enthält, kann mit einer relativ geringeren Geschwindigkeit, z. B. 0,4 m/s bis 11 m/s oder 0,4 m/s bis 5 m/s oder 1,9 m/s bis 11 m/s oder 1 m/s bis 10 m/s oder 1 m/s bis 5 m/s, zugeführt werden. Die Geschwindigkeiten der Fluide werden zur Optimierung des Mischens zwischen Fluiden und zur schnellen Koagulation von Elastomerlatex gewählt. Die Geschwindigkeit des Elastomerlatex, der in die Reaktionszone eingespeist wird, sollte vorzugsweise hoch genug sein, um eine turbulente Strömung zur besseren Vermischung mit destabilisierter Silicaaufschämmung zu erzeugen. Dennoch sollte die Geschwindigkeit des Elastomerlatex niedrig genug gehalten werden, so dass der Latex nicht durch Scherung koagulieren würde, bevor er gut mit der destabilisierten Silicaaufschämmung vermischt ist. Außerdem sollte die Geschwindigkeit des Elastomerlatex niedrig genug gehalten werden, bevor er in die Reaktionszone eintritt, um ein Verstopfen der Latexzuführleitungen durch Koagulation des Latex aufgrund hoher Scherung zu verhindern. In ähnlicher Weise gibt es auch einen optimierten Bereich der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion. Es wird angenommen, dass, wenn die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschämmung zu hoch ist, die Geschwindigkeit der durch Scherung induzierten Agglomeration von Silicateilchen zu hoch sein könnte, um ein adäquates gleichmäßiges Mischen zwischen Silicateilchen und Elastomerlatexteilchen zu ermöglichen.

[0042] Scherverdickung durch Agglomeration und Vernetzung von Silicateilchen könnte auch die Turbulenz der destabilisierten Silicaaufschämmung reduzieren und die Vermischung zwischen Silica und Latex nachteilig beeinflussen. Wenn andererseits die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschämmung zu gering ist, kann möglicherweise nicht ausreichend zwischen Silicateilchen und Elastomerlatexteilchen gemischt werden. Vorzugsweise hat mindestens eines der in die Reaktionszone eintretenden Fluide eine turbulente Strömung. Im Allgemeinen wird wegen der viel höheren Viskosität einer typischen destabilisierten Silicadispersion relativ zu einem typischen Elastomerlatex eine viel höhere Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion benötigt, um eine gute Flüssigdynamik zum Mischen mit dem Elastomerlatex und schnelle Koagulation des Latex zu erzeugen. Ein solcher Hochgeschwindigkeitsstrom der destabilisierten Silicadispersion kann eine Kavitation in der Reaktionszone induzieren, um ein schnelles Mischen von Fluiden und eine Verteilung von Silicateilchen in dem Elastomerlatex zu fördern. Die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion kann durch Verwendung unterschiedlicher Volumenstromraten oder einer anderen Düse oder Spitze (breiter oder schmäler im Durchmesser) am Einlass (3a), der das erste Fluid mit destabilisierter Silicadispersion einspeist, verändert werden. Unter Verwendung einer Düse zur Erhöhung der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion kann sie unter einem Druck im Bereich von 30 psi bis 3000 psi oder 30 psi bis 200 psi oder 200 psi bis 3000 psi oder 500 psi bis 2000 psi oder einem relativen Druck, der mindestens 2 mal höher ist als der Druck, der auf das den Elastomerlatex enthaltende Fluid ausgeübt wird, oder 2 bis 100 mal höher ist, bereitgestellt werden. Das zweite Fluid aus Elastomerlatex kann beispielsweise bei einem Druck im Bereich von 20 psi bis 30 psi bereitgestellt werden. Der Druck in dem ersten Fluidversorgungssystem kann bis zu 500 psi betragen.

[0043] Basierend auf den hier beschriebenen Produktionsvariablen, wie der Geschwindigkeit des destabilisierten Silicaaufschämmungsfluids, der Geschwindigkeit des Latexfluids, den relativen Strömungsraten der destabilisierten Silicaaufschämmung und der Latexfluide, der Konzentration des destabilisierenden Mittels wie eines Salzes und / oder Säure, der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschämmung, dem Kautschuk-Gewichtsprozentsatz in dem Latex, der Ammoniakkonzentration in dem Latex und / oder des Säure (falls vorhanden)-zu-Ammoniak-Verhältnisses, ist es möglich, die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase über einen Bereich von gewünschten Silicagehalten zu steuern, zu erhalten und / oder vorherzusagen. Somit kann das Verfahren über einen optimierten Bereich von Variablen betrieben werden. Die a) Geschwindigkeit eines oder beider Fluide, b) das Volumenstromverhältnis der Fluide, c) die destabilisierte Natur des Silicas, d) die Konzentration von teilchenförmigem Silica, z. B. 6 bis 35 Gew.-%, der destabilisierten Silicadispersion und e) der Trockenkautschukgehalt, z. B. 10 bis 70 Gew.-%, des Latex, kann Mischen unter hohen Aufprallbedingungen erlauben, um eine Flüssig-Fest-Inversion des Elastomerlatex zu verursachen und das Silica in dem Latex mit einem ausgewählten Silica-zu-Kautschuk-

Verhältnis gleichmäßig zu dispergieren und somit einen Strom einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase bilden. Die Rückgewinnung des Stroms von fester oder halbfester Silica-haltiger kontinuierlicher Kautschukphase kann in jeder herkömmlichen Technik zur Rückgewinnung eines festen oder halbfesten Materialstroms erreicht werden. Die Rückgewinnung kann ermöglichen, dass der feste oder halbfeste Strom in einen Behälter oder Tank oder eine andere Haltvorrichtung eintritt. Ein solcher Behälter oder Haltetank kann eine Lösung von Salz oder Säure oder beides enthalten, um eine weitere Koagulation des Produkts zu einem elastischeren Zustand zu bewirken. Zum Beispiel kann die Rückgewinnung den Feststoffstrom zu anderen Verarbeitungsbereichen oder Vorrichtungen zur weiteren Verarbeitung transportieren oder pumpen, von denen hier einige Optionen beschrieben sind. Die Rückgewinnung kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder chargenweise erfolgen. Das Ausström-Ende der Reaktionszone ist vorzugsweise halbbegrenzt und offen gegenüber der Atmosphäre, und der Strom des festen oder halbfesten Elastomerkomposit wird vorzugsweise bei Umgebungsdruck wiedergewonnen, um einen kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens zu ermöglichen.

[0044] Die Strömung einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase kann in Form von mehr oder weniger elastischen, seilartigen „Würmern“ oder Kugelchen vorliegen. Die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann auf 130-150% ihrer ursprünglichen Länge verstreckt werden, ohne zu brechen. In anderen Fällen kann eine halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in Form einer nicht elastischen, viskosen Paste oder eines gelartigen Materials vorliegen, das elastische Eigenschaften entwickeln kann. Das Austragsgut ist jeweils ein zusammenhängender, fließender Feststoff, dessen Konsistenz hochelastisch oder leicht elastisch und viskos sein kann. Das Austragsgut von der Reaktionszone kann eine im Wesentlichen konstante Strömung sein, die mit der fortlaufenden Zufuhr des Elastomerlatex und der destabilisierten Dispersion von Silicafluiden in die Reaktionszone einhergeht. Verfahrensschritte, wie die Vorbereitung der Fluide, können als kontinuierliche, halbkontinuierliche oder diskontinuierliche Vorgänge durchgeführt werden. Die resultierende feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann nachfolgenden weiteren Verarbeitungsschritten unterworfen werden, einschließlich kontinuierlicher, halbkontinuierlicher oder diskontinuierlicher Verfahren.

[0045] Die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die in dem Verfahren erzeugt wird, enthält Wasser oder anderes wässriges Fluid und gelöste Stoffe aus den ursprünglichen Fluiden und kann zum Beispiel von 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser, oder 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% Wasser oder von 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% Wasser oder von 50 bis 85 Gew.-% Wassergehalt oder von 60 bis 80 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stroms von Silica-Elastomer-Komposit enthalten. Als eine Option kann dieses Produkt nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen Kautschukphase, die solche Wassergehalte aufweist, geeigneten Entwässerungs- und Knetschritten und Mischschritten unterzogen werden, um die gewünschten Kautschukeigenschaften zu entwickeln und Kautschukmischungen herzustellen. Weitere Details des Verfahrens und anderer Nachverarbeitungsschritte sind nachstehend aufgeführt und können in jeder Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0046] Eine halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann in eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umgewandelt werden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die halbfeste, Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mechanischen Schritten unterworfen wird, die Wasser aus dem Komposit entfernen, und / oder das halbfeste Material für eine gewisse Zeit (z. B. nach Rückgewinnung aus der Reaktionszone in einer Offline-Stelle), zum Beispiel 10 Minuten bis 24 Stunden oder mehr ruhen gelassen wird; und / oder die halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase erhitzt wird, um den Wassergehalt zu entfernen (z. B. auf eine Temperatur von 50°C bis 200°C); und / oder das halbfeste Material einer Säure oder zusätzlichen Säure wie in einem Säurebad, oder einem Salz oder einem zusätzlichen Salz oder einem Salzbad oder einer Kombination von Säure und Salz und dergleichen ausgesetzt wird. Einer oder mehrere oder alle diese Schritte können verwendet werden. Tatsächlich können einer oder mehrere oder alle der Schritte als ein oder mehrere weitere Verarbeitungsschritte verwendet werden, selbst wenn eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase anfänglich oder anschließend gewonnen wird.

[0047] Der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung bestimmt wenigstens zum Teil die Menge an Silica, die in dem Silica-Elastomer-Komposit vorhanden (z. B. eingefangen und gleichförmig in dem Komposit verteilt) sein kann für eine bestimmte Silicakonzentration in der Silicaaufschämmung und einen bestimmten trockenen Kautschukgehalt des Latex. Bei niedrigeren ausgewählten Silica / Kautschuk-Zielverhältnissen (z. B. 15 phr bis 45 phr) kann die Konzentration an destabilisierendem Mittel in der Silicaaufschämmung und letztlich der Silica / Latex-Mischung nicht hoch genug sein, um schnell zu koagulieren und eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu bilden. Darüber hinaus sind das Auswählen von geeigneten Silica- und Kautschukkonzentrationen und geeigneten relativen Fluidströmungsraten, wie hierin

beschrieben, Überlegungen zum Bilden des festen oder halbfesten Produkts. Zum Beispiel kann bei relativ niedrigen Volumenstromverhältnissen von destabilisierter Aufschämmung zu Latex die Menge des destabilisierenden Mittels in der destabilisierten Silicaaufschämmung nicht ausreichend sein, um eine schnelle Koagulation von Elastomerlatex in der Reaktionszone zu erleichtern. Im Allgemeinen können für einen bestimmten Elastomerlatex geringere Silicabeladungen erreicht werden, indem die Destabilisierung der Silicaaufschämmung erhöht wird und / oder der Gewichtsprozentanteil an Silica in der destabilisierten Aufschämmung reduziert wird.

[0048] Wenn eine Dispersion von Silica destabilisiert wird, neigen die Silicateilchen dazu, auszuflocken. Wenn eine Dispersion von Silica zu stark destabilisiert wird, kann das Silica aus der Lösung „ausfallen“ und für die Verwendung in bevorzugten Ausführungsformen ungeeignet werden.

[0049] Wenn eine Destabilisierung auftritt, werden die Oberflächenladungen auf dem Silica typischerweise nicht vollständig entfernt. Manchmal jedoch, wenn das Silicateilchen oder die Silicadispersion zur Destabilisierung behandelt wird, kann der isoelektrische Punkt (IEP) von einem negativen Zeta-Potential auf einen positiven Zeta-Potential-Wert übergehen. Im Allgemeinen wird für Silica die Nettoladung auf der Oberfläche der Silicateilchen verringert und die Magnitude des Zeta-Potentials wird während der Destabilisierung verringert.

[0050] Für höhere Verhältnisse von Silica zu Kautschuk in dem Silica-Elastomer-Komposit kann man höhere Silicakonzentrationen in der destabilisierten Aufschämmung und / oder ein höheres Volumenstromverhältnis von Silicafluid zu Latexfluid wählen. Sobald die Silicaaufschämmung destabilisiert und anfänglich mit dem Latexfluid kombiniert ist, kann, wenn die Mischung nicht koaguliert, das Volumenstromverhältnis des ersten Fluids und des zweiten Fluids eingestellt werden, beispielsweise durch Verringern des Volumenstroms von Latex, wodurch effektiv ein höheres Verhältnis von Silica zu Kautschuk im Elastomerkomposit bereitgestellt wird. In diesem Schritt des Einstellens der Menge an vorhandenem Latex ist oder wird die Menge an Latex eine Menge, die keine übermäßige Verdünnung der Konzentration des destabilisierenden Mittels in der Gesamtmischung bewirkt, so dass das gewünschte Produkt innerhalb der Verweilzeit in der Reaktionszone gebildet werden kann. Um ein gewünschtes Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Elastomerkomposit zu erhalten, sind verschiedene Optionen verfügbar. Als eine Option kann das Ausmaß der Destabilisierung der Silicaaufschämmung erhöht werden, beispielsweise durch Verringern der Magnitude des Zeta-Potentials der destabilisierten Silicaaufschämmung (z. B. durch Hinzufügen von mehr Salz und / oder Säure). Oder als eine Option kann die Silicakonzentration in der destabilisierten Silicaaufschämmung eingestellt werden, zum Beispiel durch Senken oder Erhöhen der Silicakonzentration in der destabilisierten Silicaaufschämmung. Oder als eine Option kann ein Latex verwendet werden, der einen höheren Kautschukgehalt aufweist, oder ein Latex kann auf einen niedrigeren Kautschukgehalt verdünnt werden, oder die relative Strömungsrate des Latex kann erhöht werden. Oder, als eine Option, können die Strömungsrate und die Öffnungsgröße (wobei jede die Geschwindigkeit des Fluids (der Fluide) steuern oder beeinflussen kann) oder die relative Orientierung der zwei Fluidströme modifiziert werden, um die Verweilzeit der kombinierten Fluide in der Reaktionszone zu verkürzen oder zu verlängern und / oder die Menge und Art der Turbulenz am Auftreffpunkt des ersten Fluids auf das zweite Fluid zu ändern. Irgendeine oder zwei oder mehr dieser Optionen können verwendet werden, um die Verfahrensparameter einzustellen und ein Ziel- oder gewünschtes Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Elastomerkomposit zu erhalten.

[0051] Die Menge oder der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung ist ein Hauptfaktor bei der Bestimmung, welches Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Silica-Elastomer-Komposit erreicht werden kann. Ein Destabilisierungsmittel, das zur Destabilisierung von Silica in der Aufschämmung verwendet wird, kann eine Rolle bei der Beschleunigung der Koagulation von Elastomerlatexteilchen spielen, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung mit dem Elastomerlatex in der Reaktionszone gemischt wird. Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Latexkoagulation in der Reaktionszone von der Konzentration des destabilisierenden Mittels in den vereinigten Fluiden abhängen kann. Es ist beobachtet worden, dass man bei Durchführung des Verfahrens zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposit unter verschiedenen Bedingungen eine Schwellenkonzentration eines destabilisierenden Mittels bestimmen kann, die in der vereinigten Mischung von Fluiden zum Zeitpunkt des Mischens vorhanden ist, die zur Herstellung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase wirksam ist. Ein Beispiel für das Auswählen und Einstellen von Verfahrensbedingungen zum Erreichen der Schwellenkonzentration, um eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu erhalten, ist in den nachstehenden Beispielen beschrieben. Wenn die Schwellenkonzentration für eine bestimmte Auswahl und Zusammensetzung von Fluiden, Volumenströmen und Geschwindigkeiten nicht erreicht oder überschritten wird, wird im Allgemeinen keine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase erzeugt.

[0052] Die minimale Menge an Destabilisierung der Silicaaufschämmung wird durch eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV angezeigt (z. B. mit Zeta-Potentialen wie -29,9 mV bis 29,9 mV, -28 mV bis 20 mV, -27 mV bis 10 mV, -27 mV bis 0 mV, -25 mV bis 0 mV, -20 mV bis 0 mV, -15 mV bis 0 mV, -10 mV bis 0 mV und dergleichen). Wenn die Silicaaufschämmung bis in diesen Zeta-Potentialbereich destabilisiert wurde, kann das Silica in der destabilisierten Aufschämmung in eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase eingearbeitet werden, wenn es mit dem Elastomerlatex kombiniert wird.

[0053] Während es wünschenswert sein kann, den Latex zu destabilisieren, bevor er mit der Silicaaufschämmung unter Scherbedingungen, wie sie beim kontinuierlichen Pumpen des Latex in die Reaktionszone vorhanden sind, vereinigt wird, ist es schwierig, das Latexfluid vorher zu destabilisieren, ohne eine vorzeitige Koagulation des Latex zu verursachen. Das Destabilisierungsmittel, das in der destabilisierten Silicaaufschämmung verwendet wird, kann jedoch in einer überschüssigen Menge vorhanden sein, um die Destabilisierung des Latex zu verstärken und / oder die Verdünnung des Mittels abzuschwächen, sobald die destabilisierte Silicaaufschämmung und das Latexfluid vereinigt sind. Als eine weitere Option kann bei besonders hohen Silicakonzentrationen (z.B. > 25 Gew.-% Silica in der Silicaaufschämmung) etwas zugesetztes Destabilisierungsmittel getrennt zu der Mischung der destabilisierten Silicaaufschämmung und des Elastomerlatex in der Reaktionszone zugegeben werden, um die Koagulation des Latex zu verstärken

[0054] Ohne an irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass das Verfahren zum Herstellen von Silica-Elastomer-Kompositen interpenetrierte kohärente Netzwerke von sowohl Kautschukteilchen als auch Silicaaggregaten in zwei Sekunden oder weniger, wie einem Bruchteil einer Sekunde, bildet, wenn sich die zwei Fluide vereinigen und die Phaseninversion auftritt, was zu einem festen oder halbfesten Material führt, das diese Netzwerke mit eingekapseltem Wasser umfasst. Eine solche schnelle Netzwerkbildung ermöglicht die kontinuierliche Herstellung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Es wird angenommen, dass die durch Scherung induzierte Agglomeration von Silicateilchen, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung durch eine Einlassdüse läuft, um mit dem Elastomerlatex kombiniert zu werden, zur Erzeugung einer einzigartigen, gleichmäßigen Teilchenanordnung in Kautschuk-Masterbatches und zum Einfangen von Silicateilchen in Kautschuk durch Hetero-Koagulation zwischen Silica und Kautschukteilchen nützlich ist. Es wird weiter angenommen, dass es ohne ein solches interpenetriertes Netzwerk möglicherweise kein Komposit aus einer festen oder halbfesten kontinuierlichen Kautschukphase, die dispergierte Silicateilchen enthält, beispielsweise in Form eines Wurms oder von festen Stücken geben kann, die 40 - 95 Gew.-% Wasser einkapselt und das gesamte oder das meiste des Silicas in nachfolgenden Entwässerungsverfahren einschließlich Auspressen und mechanischer Bearbeitung mit hoher Energie bei behält.

[0055] Es wird angenommen, dass die Bildung eines Silicanetzwerkes zumindest teilweise aus der durch Scherung induzierten Silicateilchenagglomeration entsteht, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung durch eine unter Druck stehende Düse (3a) mit hoher Geschwindigkeit durch den ersten Einlass (3) in die Reaktionszone (13) gelangt, wie in **Fig. 1** gezeigt. Dieser Prozess wird durch die Verringerung der Stabilität von Silica in der destabilisierten Aufschämmung erleichtert, wenn die Silicaaufschämmung destabilisiert wurde (z. B. durch Behandeln der Silicaaufschämmung mit Salz oder Säure oder beidem).

[0056] Es wird angenommen, dass die Flüssig-zu-Fest-Phaseninversion des Latex aus verschiedenen Faktoren resultieren kann, einschließlich scherinduzierter Koagulation durch Mischen mit dem Hochgeschwindigkeitsstrahl aus destabilisierter Silicaaufschämmung, Wechselwirkung der Silicaoberfläche mit den Latexkomponenten, ionischer oder chemischer Koagulation durch Kontakt mit der Destabilisierungsmittel enthaltenden Silicaaufschämmung und eine Kombination dieser Faktoren. Um ein Kompositmaterial zu bilden, das das interpenetrierte Silicanetzwerk und das Kautschuknetzwerk umfasst, sollten die Geschwindigkeiten jeder Netzwerkbildung sowie die Geschwindigkeit des Mischens abgestimmt sein. Zum Beispiel tritt bei stark destabilisierten Silicaaufschämmungen mit einer hohen Salzkonzentration in der Aufschämmung die Agglomerations- und Netzwerkbildung von Silicateilchen unter Scherbedingungen schnell auf. In diesem Fall werden Volumenströme und Geschwindigkeiten so eingestellt, dass der Latex eine schnelle Koagulationsrate zur Bildung der interpenetrierten Silica / Kautschuk-Netzwerke aufweist. Die Bildungsraten sind langsamer mit leichter destabilisierten Silicaaufschämmungen.

[0057] Ein beispielhaftes Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit umfasst das Zuführen eines kontinuierlichen Stroms eines Fluids, das mindestens Elastomerlatex enthält (manchmal als das zweite Fluid bezeichnet) durch den Einlass 11 (**Fig. 1** (a), (b) und / oder (c)) zu einer Reaktionszone 13 mit einer Volumenstromrate von 20 l/h bis 1900 l/h. Das Verfahren umfasst ferner das Zuführen eines kontinuierlichen Stroms eines weiteren Fluids, das eine destabilisierte Dispersion von Silica enthält, durch den Einlass 3

(manchmal als das erste Fluid bezeichnet) unter Druck, der mittels Düsenspitzen (in **Fig. 1** bei 3a) erreicht werden kann, mit einer Volumenstromrate von 30 l/h bis 1700 l/h. Der destabilisierte Zustand der Silicadispersion und das Auftreffen der zwei Fluidströme (eingeführt an den Einlässen 3 und 11) unter Hochenergiebedingungen, die durch Einführen des ersten Fluids als Hochgeschwindigkeitsstrahl (z. B. 6 m/s bis etwa 250 m/s) erzeugt werden, der auf den Latexstrom mit niedrigerer Geschwindigkeit (z. B. 0,4-11 m/s) trifft, der in die Reaktionszone in einem Winkel annähernd senkrecht zu dem Hochgeschwindigkeitsstrahl des ersten Fluids eintritt, ist wirksam, um das Silica mit dem Latexstrom innig zu vermischen, wobei eine gleichmäßige Verteilung von Silica in dem Strom der festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase vom Auslass der Reaktionszone gefördert wird.

[0058] Als eine Option kann der Elastomerlatex, der beispielsweise durch den Einlass 11 eingeführt wird, eine Mischung aus zwei oder mehr Latices sein, wie zum Beispiel eine Mischung von zwei oder mehr synthetischen Latices. Als eine Option können die Vorrichtungen in den **Fig. 1** (a), (b) und / oder (c) so modifiziert werden, dass sie einen oder mehrere zusätzliche Einlässe aufweisen, um andere Komponenten in die Reaktionszone einzuführen, wie etwa einen oder mehrere zusätzliche Latices. Zum Beispiel kann in **Fig. 1** (c) neben der Verwendung des Einlasses 11 der Einlass 14 verwendet werden, um einen weiteren Latex einzuführen. Der eine oder die mehreren zusätzlichen Einlässe können aufeinanderfolgend sein oder aneinander angrenzend oder in irgendeiner Orientierung angeordnet sein, solange das Material (z. B. Latex), das durch den Einlass (die Einlässe) eingeführt wird, ausreichend Zeit hat, um dispergiert oder in den resultierenden Strom eingearbeitet zu werden. In der WO 2011/034587 A2, stellen die **Fig. 1**, 2A und 2B Beispiele von zusätzlichen Einlässen und deren Ausrichtungen bereit, die hier zur Verwendung mit Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Als ein besonderes Beispiel kann ein Einlass einen Strom einführen, der Naturkautschuklatex einschließt, und ein zusätzlicher Einlass kann einen synthetischen Elastomerlatex einführen, und diese Latexströme werden mit dem Strom der destabilisierten Dispersion von Silica kombiniert, um den Strom einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu ergeben. Wenn mehr als ein Einlass für die Einführung von Elastomerlatex verwendet wird, können die Durchflussraten gleich oder voneinander verschieden sein.

[0059] **Fig. 2** zeigt ein Beispiel unter Verwendung eines Blockdiagramms verschiedener Schritte, die bei der Bildung des Elastomerkompositen auftreten können. Wie in **Fig. 2** gezeigt, wird die destabilisierte Silicadispersion (erstes Fluid) 100 in die Reaktionszone 103 eingeführt und das Fluid, das den Elastomerlatex enthält (zweites Fluid) 105, wird ebenfalls in die Reaktionszone 103 eingeführt. Als eine Option verlässt ein Strom von fester oder halbfester Silica-haltiger kontinuierlicher Kautschukphase die Reaktionszone 103 und kann optional in eine Haltezone 116 eintreten (z. B. in einen Haltebehälter, mit oder ohne Zugabe einer Salz- oder Säurelösung, um die Koagulation von Kautschuk und die Bildung von Silica / Kautschuk-Netzwerken weiter zu verbessern); und kann optional direkt oder nach Umleitung zu einer Haltezone 116 in eine Entwässerungszone 105 eintreten; kann optional in einen kontinuierlichen Mischer / Compounder 107 eintreten; kann optional in eine Mühle (z. B. offene Mühle, auch als Walzenmühle bezeichnet) 109 eintreten; kann zusätzlicher Vermahlung 111 (gleiche oder andere Bedingungen wie Mühle 109) (wie gleicher oder unterschiedlicher Energieeintrag) unterzogen werden; kann optional mit dem Mischer 115 gemischt werden und / oder kann unter Verwendung eines Granulators 117 granuliert werden und kann dann gegebenenfalls unter Verwendung einer Ballenpresse 119 zu Ballen gepresst werden und kann gegebenenfalls unter Verwendung eines zusätzlichen Mischers 121 abgebaut werden.

[0060] Im Hinblick auf das Silica können eine oder mehrere Arten von Silica oder irgendeine Kombination von Silica(s) in irgendeiner Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Das zur Verstärkung von Elastomerkompositen geeignete Silica kann durch eine Oberfläche (BET) von 20 m²/g bis 450 m²/g; 30 m²/g bis 450 m²/g; 30 m²/g bis 400 m²/g; oder 60 m²/g bis 250 m²/g; und für Schwerfahrzeugeflächen eine BET-Oberfläche von 60 m²/g bis 250 m²/g oder beispielsweise von 80 m²/g bis 200 m²/g charakterisiert werden. Hochdispergierbares gefälltes Silica kann als Füllstoff in den vorliegenden Verfahren verwendet werden. Unter hochdispergierbarem gefälltem Silica („HDS“) wird jedes Silica verstanden, das eine wesentliche Fähigkeit zur Disagglomeration und Dispergierung in einer Elastomermatrix aufweist. Solche Bestimmungen können in bekannter Weise durch Elektronen- oder Lichtmikroskopie an dünnen Abschnitten des Elastomerkompositis beobachtet werden. Beispiele für handelsübliche Sorten von HDS umfassen Perkasil® GT 3000GRAN Silica von WR Grace & Co, Ultrasil® 7000 Silica von Evonik Industries, Zeosil® 1165 MP und 1115 MP Silica von Solvay SA, Hi-Sil® EZ 160G Silica von PPG Industries, Inc. und Zeopol® 8741 oder 8745 Silica von JM Huber Corporation. Herkömmliches nicht-HDS-Fällungssilica kann ebenfalls verwendet werden. Beispiele für handelsübliche Sorten von herkömmlichem gefälltem Silica sind Perkasil® KS 408 Silica von WR Grace & Co, Zeosil® 175GR Silica von Solvay S.A., Ultrasil® VN3 Silica von Evonik Industries, Hi-Sil® 243 Silica von PPG Industries, Inc. und das Hubersil® 161 Silica von JM

Huber Corporation. Hydrophobes gefälltes Silica mit an der Oberfläche anhaftenden Silanhaftvermittlern kann ebenfalls verwendet werden. Beispiele für handelsübliche Sorten von hydrophobem gefällten Silica umfassen Agilon®400, 454 oder 458 Silica von PPG Industries, Inc. und Coupsil-Silicas von Evonik Industries, zum Beispiel Coupsil 6109-Silica.

[0061] Typischerweise hat das Silica (z. B. Silicateilchen) einen Silicagehalt von mindestens 20 Gew.-%, mindestens 25 Gew.-%, mindestens 30 Gew.-%, mindestens 35 Gew.-%, mindestens 40 Gew.-%, mindestens 50 Gew.-%, mindestens 60 Gew.-%, mindestens 70 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-%, mindestens 90 Gew.-% oder fast 100 Gew.-% oder 100 Gew.-% oder von 20 Gew.-% bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtgewicht des Teilchens. Beliebige der Silica(s) können chemisch funktionalisiert sein, so dass sie anhaftende oder adsorbierte chemische Gruppen, wie anhaftende oder adsorbierte organische Gruppen aufweisen. Jede Kombination von Silica(s) kann verwendet werden. Das Silica, das die Silicaaufschlammung und / oder destabilisierte Silicaaufschlammung bildet, kann teilweise oder vollständig ein Silica mit einer hydrophoben Oberfläche sein, die ein hydrophobes Silica oder ein Silica sein kann, das hydrophob wird, indem die Oberfläche des Silicas durch Behandlung (z. B. chemische Behandlung) hydrophob gemacht wird. Die hydrophobe Oberfläche kann durch chemisches Modifizieren des Silicateilchens mit hydrophobisierenden Silanen ohne ionische Gruppen, z. B. Bistriethoxysilylpropyltetrasulfid, erhalten werden. Eine solche Oberflächenreaktion auf Silica kann in einem getrennten Verfahrensschritt vor der Dispersion oder in situ in einer Silicadispersion durchgeführt werden. Die Oberflächenreaktion verringert die Silanoldichte auf der Silicaoberfläche, wodurch die Ionenladungsdichte der Silicateilchen in der Aufschlammung verringert wird. Geeignete hydrophobe oberflächenbehandelte Silicateilchen zur Verwendung in Dispersionen können aus kommerziellen Quellen erhalten werden, wie Agilon® 454 Silica und Agilon® 400 Silica von PPG Industries. Silicadispersionen und destabilisierte Silicadispersionen können unter Verwendung von Silicateilchen mit niedriger Oberflächensilanoldichte hergestellt werden. Ein solches Silica kann durch Dehydroxylierung bei Temperaturen über 150°C beispielsweise über einen Calcinierungsvorgang erhalten werden.

[0062] Ferner kann die Silicaaufschlammung und / oder die destabilisierte Silicaaufschlammung als eine Option eine geringe Menge (10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Materials) von beliebigen Nicht-Silicateilchen, wie Ruß(en) oder Zinkoxid oder Calciumcarbonat oder anderen teilchenförmigen Materialien, die in Kautschukzusammensetzungen nützlich sind (z. B. 95 Gew.-% gefälltes Silica und 5 Gew.-% Ruß) enthalten. Beliebige verstärkende oder nicht verstärkende Rüße können ausgewählt werden, um die gewünschte Eigenschaft in der endgültigen Kautschukzusammensetzung zu erhalten.

[0063] Silica kann in einem wässrigen Fluid gemäß irgendeiner Technik, die dem Fachmann bekannt ist, dispergiert werden. Eine Dispersion von teilchenförmigem Silica kann einer mechanischen Verarbeitung unterzogen werden, um beispielsweise die Teilchengröße zu verringern. Dies kann vor oder während oder nach der Destabilisierung der Dispersion erfolgen und kann geringfügig oder erheblich zur Destabilisierung der Dispersion beitragen. Die mechanische Bearbeitung kann das Mahlen, Vermahlen, Zerkleinern, Zerschlagen oder die Fluidverarbeitung mit hoher Scherung oder beliebige Kombinationen davon umfassen oder einschließen.

[0064] Zum Beispiel kann eine Silicaaufschlammung hergestellt werden, indem Silica in einem Fluid mittels eines Mahlverfahrens dispergiert wird. Solch ein Mahlverfahren verringert die Größe der meisten Silicaagglomerate (z. B. über 80 Vol.-%) in dem Fluid auf unter 10 Mikrometer und vorzugsweise unter 1 Mikrometer, dem typischen Größenbereich kolloidaler Teilchen. Das Fluid kann Wasser, ein wässriges Fluid oder ein nicht-wässriges polares Fluid sein. Die Aufschlammung kann zum Beispiel 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica-haltige Teilchen, bezogen auf das Gewicht der Aufschlammung, umfassen. Die Größe der Silicateilchen kann unter Verwendung einer Lichtstreuetechnik bestimmt werden. Eine solche Aufschlammung, wenn sie in Wasser unter Verwendung von Silicateilchen mit einem geringen Restsalzgehalt bei einem pH von 6-8 hergestellt wird, hat typischerweise eine Zeta-Potential-Magnitude höher als oder gleich 30 mV und zeigt gute Stabilität gegen Aggregation, Gelbildung und Absetzen in einem Lagertank mit langsamem Röhren (z. B. Rührgeschwindigkeit unter 60 U / min). Da gut gemahlene Silicateilchen im Allgemeinen bei einem pH-Wert von etwa 7 aufgrund hoher negativer Ladungen an Silica in Wasser stabil sind, ist im Allgemeinen eine sehr hohe Scherung erforderlich, um die abstoßende Energiebarriere zwischen den Teilchen zu überwinden, um eine Teilchenagglomeration zu induzieren.

[0065] In einem beispielhaften Verfahren, das Silica, wie HDS-Granulat, verwendet, kann das Silica mit Wasser vereinigt werden, und das resultierende Gemisch wird durch eine Kolloidmühle, eine Pipeline-Mahlvorrichtung oder dergleichen geleitet, um ein Dispersionsfluid zu bilden. Dieses Fluid wird dann zu einem Homogenisator geleitet, der den Füllstoff in der Trägerflüssigkeit feiner dispergiert, um die Aufschlammung zu

bilden. Beispielhafte Homogenisatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, das Microfluidizer®-System, das im Handel von Microfluidics International Corporation (Newton, Massachusetts, USA) erhältlich ist. Ebenfalls geeignet sind Homogenisatoren wie die Modelle MS 18, MS45 und MC120 und Reihenhomogenisatoren, die von der APV Homogenizer Division von APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Massachusetts, USA) erhältlich sind. Andere geeignete Homogenisatoren sind im Handel erhältlich und für den Fachmann angesichts der Vorteile der vorliegenden Offenbarung ersichtlich. Der optimale Betriebsdruck über einen Homogenisator kann von der tatsächlichen Vorrichtung, der Silicasorte und / oder dem Silicagehalt abhängen. Als ein Beispiel kann ein Homogenisator bei einem Druck von 10 psi bis 5000 psi oder höher, beispielsweise von 68,95 kPa bis 6,9 MPa (10 psi bis 1000 psi), 6,9 MPa bis 11,72 MPa (1000 psi bis 1700 psi), 11,72 MPa bis 15,17 MPa (1700 psi bis 2200 psi), 15,17 MPa bis 18,62 MPa (2200 psi bis 2700 psi), 18,62 MPa bis 22,75 MPa (2700 psi bis 3300 psi), 22,75 MPa bis 26,20 MPa (3300 psi bis 3800 psi), 26,20 MPa bis 29,64 MPa (3800 psi bis 4300 psi) 29,64 MPa bis 34,47 MPa (oder 4300 psi bis 5000 psi) betrieben werden. Wie zuvor angegeben, wird die Dispersion von teilchenförmigem Silica vor der Durchführung des Masterbatch-Verfahrens destabilisiert, und die Dispersion kann durch Befolgen einer der hierin erwähnten Techniken vor, während oder nach jedem Mahlen oder ähnlichen mechanischen Verfahren destabilisiert werden.

[0066] In Abhängigkeit von dem verwendeten nassen Masterbatch-Verfahren kann eine hohe Silicakonzentration in der Aufschlämmung verwendet werden, um die Aufgabe der Entfernung von überschüssigem Wasser oder einem anderen Träger zu verringern. Für die destabilisierte Dispersion von Silicateilchen kann die verwendete Flüssigkeit Wasser oder ein anderes wässriges Fluid oder ein anderes Fluid sein. Für die destabilisierte Dispersion können 6 Gewichtsprozent bis 35 Gewichtsprozent Füllstoff verwendet werden, beispielsweise 6 Gewichtsprozent bis 9 Gewichtsprozent, 9 Gewichtsprozent bis 12 Gewichtsprozent, 12 Gewichtsprozent bis 16 Gewichtsprozent, 10 Gewichtsprozent bis 28 Gewichtsprozent, 16 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent, 20 Gewichtsprozent bis 24 Gewichtsprozent, 24 Gewichtsprozent bis 28 Gewichtsprozent, oder 28 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion. Für die destabilisierte Dispersion kann eine höhere Silicakonzentration Vorteile haben. Beispielsweise kann die Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung mindestens 10 Gew.-% oder mindestens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufschlämmung, betragen (z. B. 12 Gew.-% bis 35 Gew.-% oder 15,1 Gew-% bis 35 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%), was Vorteile wie reduziertes Abwasser, erhöhte Produktionsraten und / oder eine Verringerung der für das Verfahren erforderlichen Anlagengröße bereitstellen kann, ohne darauf beschränkt zu sein. Der Fachmann wird angesichts des Nutzens dieser Offenbarung erkennen, dass die Silicakonzentration (in Gewichtsprozent) der Silicaaufschlämmung (und in der destabilisierten Silicaaufschlämmung) während des Nassverfahrens mit anderen Verfahrensvariablen koordiniert sein sollte, um ein gewünschtes Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis (in phr) im Endprodukt zu erzielen.

[0067] Einzelheiten einer Dispersion von Silica werden nachstehend weiter beschrieben. Im Allgemeinen kann eine Dispersion ein Material sein, das mehr als eine Phase umfasst, wobei mindestens eine der Phasen fein zerteilte Phasenomänen, gegebenenfalls im kolloidalen Größenbereich, die in einer kontinuierlichen Phase dispergiert sind, enthält oder einschließt oder daraus besteht. Eine Dispersion oder Aufschlämmung von Silica- oder Silicadispersion kann als eine stabile Suspension von teilchenförmigem Silica in einem wässrigen Fluid hergestellt werden, wobei die Ladung an der Oberfläche der Teilchen eine Teilchenagglomeration verhindert und die Dispersion durch eine Zeta-Potential-Magnitude von größer als oder gleich 30 mV charakterisiert ist. In solchen Dispersionen verbleiben die Silicateilchen in einer stabilen Dispersion und / oder Suspension, zum Beispiel in Bezug auf Aggregation und Koaleszenz, zum Beispiel für mindestens 8 Stunden. Eine stabile Dispersion kann eine solche sein, bei der eine konstante Teilchengröße aufrechterhalten wird, und bei der sich die Teilchen nicht absetzen oder gelieren oder sehr lange brauchen, um sich in Gegenwart von langsamem oder periodischem Rühren merklich abzusetzen, beispielsweise sich nach 8 Stunden oder 12 Stunden oder 24 Stunden oder 48 Stunden nicht merklich absetzen. Zum Beispiel kann für kolloidale Silicateilchen, die in einem wässrigen Fluid gut dispergiert sind, die Stabilität im Allgemeinen bei einem pH von 8 bis 10 beobachtet werden. Ferner bleiben die Silicateilchen unter langsamem Rühren der Dispersion in dem Fluid mittels Teilchenoberflächenladung, Teilchenoberflächenpolarität, pH-Wert, ausgewählter Teilchenkonzentration, Teilchenoberflächenbehandlung und Kombinationen davon suspendiert. Das Fluid kann Wasser, eine wässrige Mischung oder ein mit Wasser mischbares oder teilweise mischbares Fluid, wie verschiedene Alkohole, Ether und andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise mit organischen C₁-C₅-Gruppen (z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Ethylether, Aceton und dergleichen) sein oder einschließen. Wie oben angegeben, kann die Dispersion zum Beispiel 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 28 Gew.-%, 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% oder 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Silica-haltige Teilchen, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, umfassen.

[0068] Eine stabile Dispersion kann eine kolloidale Dispersion sein. Im Allgemeinen kann eine kolloidale Dispersion oder ein Kolloid eine Substanz sein, bei der dispergierte Teilchen in einer anderen Substanz suspendiert sind. Die Teilchen der dispergierten Phase haben einen Durchmesser von 1 Nanometer bis 1000 Nanometer und typischerweise 100 Nanometer bis 500 Nanometer. In einer stabilen kolloidalen Dispersion sind Teilchengröße, Dichte und Konzentration so, dass die Schwerkraft nicht dazu führt, dass sich Teilchen leicht aus der Dispersion absetzen. Kolloide mit einer Magnitude des Zeta-Potentials von 30 mV oder mehr werden allgemein als stabile kolloidale Systeme angesehen. Die Verringerung der Teilchenstabilität (z. B. Silica) in einem Kolloid oder einer Dispersion aufgrund von Ladungsstabilisierung kann durch Verringerung der Magnitude des Zeta-Potentials gemessen werden. Die Teilchengröße kann mit einem Lichtstreuungsverfahren gemessen werden.

[0069] Eine destabilisierte Silicadispersion kann als eine Dispersion von Silica in einem Fluid verstanden werden, wobei abgeschwächte Teilchen-Teilchen-Abstoßungskräfte die Clusterbildung von Teilchen und die Bildung eines Silica-Teilchen-Teilchen-Netzwerks oder -Gels ermöglichen, sobald die destabilisierte Dispersion einer effektiven Menge an Scherung ausgesetzt wird. In bestimmten Fällen kann eine mechanische Scherung eine Destabilisierung von Silicadispersionen und eine Clusterbildung von Silicateilchen verursachen. Je höher der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung ist, desto geringer ist die für die Aggregation der Teilchen erforderliche Scherung und desto höher ist die Geschwindigkeit der Teilchenaggregation. Für eine destabilisierte Dispersion kann die Dispersion von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% teilchenförmiges Silica (bezogen auf das Gewicht der Dispersion), z. B. von 8 Gew.-% bis 35 Gew.-%, von 10 Gew.-% bis 28 Gew.-%, von 12 Gew.-% bis 25 Gew.-%, von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% umfassen. Das wässrige Fluid in der destabilisierten Dispersion von Silicateilchen kann Wasser, eine wässrige Mischung oder ein mit Wasser mischbares oder teilweise mischbares Fluid, wie verschiedene Alkohole, Ether und andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise mit organische C₁-C₅-Gruppen (z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Ethylether, Aceton und dergleichen) sein oder einschließen. Um Silica-Elastomer-Komposite zu bilden, wird die Stabilität von Silicateilchen in einer Aufschämmung oder Dispersion verringert (d. h. destabilisiert), indem die elektrostatische Energiebarriere zwischen Teilchen unter Verwendung einer wirksamen Menge eines destabilisierenden Mittels, wie Säure oder Salz oder beides, verringert wird, bevor die Aufschämmung mit Latex gemischt wird. Ein destabilisierendes Mittel kann aufgrund seiner Fähigkeit ausgewählt werden, die abstoßende Ladungswechselwirkung zwischen Teilchenoberflächen zu verringern, die verhindern, dass Teilchen in dem Fluid agglomerieren.

[0070] Eine destabilisierte Dispersion von Silica kann erhalten werden, indem der pH-Wert der Silicadispersion auf nahe dem isoelektrischen Punkt des Silicas abgesenkt wird (bei typischen hydrophilen Silicas etwa 2 pH). Zum Beispiel kann das Destabilisieren des Silicas durch Zugabe von Säure erreicht werden, um den pH-Wert der Dispersion von teilchenförmigem Silica auf 2 bis 4 zu senken, wodurch die Magnitude des Zeta-Potentials der Dispersion auf weniger als 30 mV, wie unter 28 mV, verringert wird (z. B. Zeta-Potentiale der Magnitude von 18 mV bis 6 mV für Ameisensäure als Destabilisierungsmittel). Die Zugabe von Säure und / oder Salz in eine Silicaaufschämmung kann die Stabilität von Silicateilchen, die in Wasser dispergiert sind, wirksam reduzieren. Die molare Säure- oder Salzkonzentration ist im Allgemeinen der dominierende Faktor, der das Zeta-Potential der destabilisierten Silicaaufschämmung bestimmt. Im Allgemeinen kann eine ausreichende Menge an Säure oder Salz oder beides verwendet werden, um die Magnitude des Zeta-Potentials der Silicaaufschämmung auf weniger als 30 mV, wie 28 mV oder weniger, vorzugsweise 25 mV oder weniger zu verringern, um eine halbfeste oder feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase herzustellen.

[0071] Die Menge an Säure, die verwendet wird, um die Silicadispersion zu destabilisieren, kann eine Menge sein, um eine Zeta-Potential-Magnitude in der destabilisierten Dispersion von weniger als 30 mV, wie 28 mV oder weniger oder 25 mV oder weniger, zu erhalten. Die Säure kann mindestens eine organische oder anorganische Säure sein. Die Säure kann Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure oder irgendeine Kombination davon sein oder einschließen. Die Säure kann eine C₁- bis C₄-Alkyl enthaltende Säure sein oder einschließen. Die Säure kann eine solche sein oder einschließen, die ein Molekulargewicht oder ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als 200, wie unter 100 MW oder unter 75 MW oder von 25 MW bis 100 MW aufweist. Die Säuremenge kann variieren und hängt von der destabilisierten Silicadispersion ab. Die Menge an Säure kann beispielsweise von 0,8 Gew.-% bis 7,5 Gew.-%, beispielsweise von 1,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% oder mehr (bezogen auf das Gesamtgewicht des die Dispersion von Silica umfassenden Fluids) betragen. Wenn eine Säure das einzige verwendete destabilisierende Mittel ist, kann die Säuremenge eine Menge sein, die den pH-Wert der Dispersion von Silica um mindestens 2 pH-Einheiten oder auf mindestens einen pH-Wert von 5 oder weniger oder den pKa-Bereich der verwendeten Säure oder Säuren senkt, um die Ladungswechselwirkungen zwischen den Teilchen zu verringern.

[0072] Eine destabilisierte Dispersion kann erhalten werden, indem eine Dispersion von Silica mit einem destabilisierenden Mittel behandelt wird, das ein oder mehrere Salze umfasst, um das Aufschlammungs-Zeta-Potential in den oben beschriebenen Bereich zu ändern. Das Salz kann mindestens ein Metallsalz sein oder einschließen (z. B. von Metallen der Gruppe 1, 2 oder 13). Das Salz kann ein Calciumsalz, Magnesiumsalz oder Aluminiumsalz sein oder einschließen. Beispielhafte Gegenionen umfassen Nitrat, Acetat, Sulfat, Halogenionen wie Chlorid, Bromid, Iod und dergleichen. Die Menge an Salz kann beispielsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% oder mehr, beispielsweise 0,5 oder 1 Gew.-% bis 1,6 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des die destabilisierte Silicadispersion umfassenden Fluids) betragen.

[0073] Eine Kombination von mindestens einem Salz und / oder mindestens einer Säure kann verwendet werden, um die Silicadispersion zu destabilisieren.

[0074] Wenn die destabilisierte Silicadispersion durch Zugabe von mindestens einem Salz erreicht wird, kann die Salzkonzentration in der destabilisierten Silicadispersion 10 mM bis 160 mM oder andere Mengen oberhalb oder unterhalb dieses Bereichs sein.

[0075] Wenn die destabilisierte Silicadispersion durch Zugabe von mindestens einer Säure erreicht wird, kann die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion 200 mM bis 1000 mM, beispielsweise 340 mM bis 1000 mM, oder andere Mengen oberhalb oder unterhalb dieses Bereichs sein.

[0076] Eine destabilisierte Silicadispersion kann unter Verwendung von Silicateilchen hergestellt werden, die so behandelt sind, dass sie eine geeignete Menge an funktionellen Gruppen an der Oberfläche umfassen, die positive Ladungen tragen, so dass die Nettoladungen auf der Silicaoberfläche ausreichend verringert werden, um die Magnitude des Zeta-Potentials der Dispersion unter 30 mV zu verringern. Die Nettoladung auf der Silicaoberfläche kann als Ergebnis einer solchen Oberflächenbehandlung positiv statt negativ sein. Die positiv geladene funktionelle Gruppe kann durch chemische Bindung oder physikalische Adsorption an der Silicaoberfläche eingeführt werden. Zum Beispiel kann die Silicaoberfläche entweder vor oder nach der Herstellung der Silicadispersion mit N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid behandelt werden. Es ist auch möglich, kationische Beschichtungsmittel, wie aminhaltige Moleküle und basische Aminosäuren, auf der Silicaoberfläche zu adsorbieren. Es wird angenommen, dass eine positive Nettoladung auf den Oberflächen der Silicateilchen die Koagulation des Latex, der negativ geladene Kautschukteilchen enthält, mittels Heterokoagulation verstärken kann.

[0077] In Bezug auf das „zweite Fluid“, das mindestens einen Elastomerlatex enthält, kann dieses Fluid einen oder mehrere Elastomerlatices enthalten. Ein Elastomerlatex kann als eine stabile kolloidale Dispersion von Kautschuk angesehen werden und kann beispielsweise 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex, enthalten. Der Kautschuk kann in einem Fluid, wie beispielsweise Wasser oder einem anderen wässrigen Fluid, dispergiert sein. Der Wassergehalt dieses Fluids (oder Wassergehalt) kann 40 Gew.-% oder mehr, wie 50 Gew.-% oder mehr oder 60 Gew.-% oder mehr oder 70 Gew.-% oder mehr, beispielsweise 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fluids, das den mindestens einen Elastomerlatex umfasst, betragen. Geeignete Elastomerlatices umfassen sowohl natürliche als auch synthetische Elastomerlatices und Latexmischungen. Zum Beispiel kann Elastomerlatex synthetisch hergestellt werden, indem ein Monomer, wie Styrol, das mit Tensiden emulgiert wurde, polymerisiert wird. Der Latex sollte für das ausgewählte nasse Masterbatch-Verfahren und den beabsichtigten Zweck oder die beabsichtigte Anwendung des endgültigen Kautschukprodukts geeignet sein. Es liegt innerhalb der Fähigkeit des Fachmanns, einen geeigneten Elastomerlatex oder eine geeignete Mischung von Elastomerlatices zur Verwendung in den hier offenbarten Verfahren und Vorrichtungen auszuwählen, wobei der Vorteil dieser Offenbarung gegeben ist.

[0078] Der Elastomerlatex kann Naturkautschuk, wie eine Emulsion von Naturkautschuk sein oder umfassen. Beispielhafte Naturkautschuk-Latices umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Feldlatex, Latexkonzentrat (hergestellt zum Beispiel durch Verdampfen, Zentrifugieren oder Aufrahmen), Skim-Latex (z. B. der nach der Herstellung von Latexkonzentrat durch Zentrifugation verbleibende Überstand) und Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr von diesen in irgendeinem Verhältnis. Naturkautschuklatex wird typischerweise mit Ammoniak behandelt, um ihn zu konservieren, und der pH-Wert des behandelten Latex liegt typischerweise im Bereich von 9 bis 11. Der Ammoniakgehalt des Naturkautschuklatex kann eingestellt werden und kann beispielsweise durch Hindurchperlen von Stickstoff über oder durch den Latex verringert werden. Typischerweise entschlammten Latexlieferanten den Latex durch Zugabe von Diammoniumphosphat. Sie können den Latex auch durch Zugabe von Ammoniumlaurat stabilisieren. Der Naturkautschuklatex kann auf einen gewünschten Trockenkautschukgehalt (DRC) verdünnt werden. Somit kann der Latex, der hier verwen-

det werden kann, ein entschlammter Latex sein. Ein sekundäres Konservierungsmittel, eine Mischung von Tetramethylthiuramdisulfid und Zinkoxid (TZ-Lösung) kann ebenfalls enthalten sein. Der Latex sollte für das ausgewählte nasse Masterbatch-Verfahren und den beabsichtigten Zweck oder die beabsichtigte Anwendung des endgültigen Kautschukprodukts geeignet sein. Der Latex wird typischerweise in einer wässrigen Trägerflüssigkeit (z. B. Wasser) bereitgestellt. Die Menge der wässrigen Trägerflüssigkeit kann variieren und beispielsweise 30 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fluids, betragen. Mit anderen Worten, können solche Naturkautschuklatices z.B. 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kautschuk enthalten oder können so eingestellt werden, dass sie z.B. 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kautschuk enthalten. Die Auswahl eines geeigneten Latex oder einer geeigneten Mischung von Latices liegt innerhalb der Fähigkeiten des Fachmanns, der den Vorteil der vorliegenden Offenbarung und der Kenntnis von Auswahlkriterien genießt, die allgemein in der Industrie gut bekannt sind.

[0079] Der Naturkautschuklatex kann auch in gewisser Weise chemisch modifiziert sein. Zum Beispiel kann er behandelt werden, um verschiedene Nicht-Kautschuk-Komponenten chemisch oder enzymatisch zu modifizieren oder zu reduzieren, oder die Kautschukmoleküle selbst können mit verschiedenen Monomeren oder anderen chemischen Gruppen, wie Chlor, modifiziert sein. Epoxidiert Naturkautschuklatex kann besonders vorteilhaft sein, da angenommen wird, dass der epoxidierte Kautschuk mit der Silicaoberfläche wechselwirkt (Martin, et al., Rubber Chemistry and Technology, Mai 2015, doi: 10.5254 / rct15.85940). Beispielhafte Verfahren zum chemischen Modifizieren von Naturkautschuklatex sind in EP 1 489 102 A1, EP 1 816 144 A1 und EP 1 834 980 A1, JP 2006-152211 A, JP 2006-152212 A, JP 2006-169483 A, JP 2006-183036 A, JP 2006-213878 A, JP 2006-213879 A, JP 2007-154089 A und JP 2007-154095 A, GB 2 113 692 A, US 6,841,606 B2 und US 7,312,271 B2 und der US 2005/0148723 A1 beschrieben. Andere dem Fachmann bekannte Verfahren können ebenfalls verwendet werden.

[0080] Andere beispielhafte Elastomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Kautschuke, Polymere (z. B. Homopolymere, Copolymere und / oder Terpolymere) von 1 ,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dialkyl-1 ,3-butadien, wobei Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl usw. sein kann, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und der gleichen. Das Elastomer kann eine Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), im Bereich von -120°C bis 0°C aufweisen. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk und seine Derivate, wie Chlorkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Poly(styrol-co-butadien) und die ölgestreckten Derivate von jedem von ihnen. Mischungen von irgendwelchen der Vorstehenden können ebenfalls verwendet werden. Der Latex kann in einer wässrigen Trägerflüssigkeit vorliegen. Besonders geeignete synthetische Kautschuke schließen ein: Copolymere von Styrol und Butadien, umfassend 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Styrol und 90 bis 30 Gew.-% Butadien, wie ein Copolymer aus 19 Teilen Styrol und 81 Teilen Butadien, ein Copolymer aus 30 Teilen Styrol und 70 Teilen Butadien, ein Copolymer aus 43 Teilen Styrol und 57 Teilen Butadien und ein Copolymer aus 50 Teilen Styrol und 50 Teilen Butadien; Polymere und Copolymere von konjugierten Dienen wie Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren und dergleichen sowie Copolymere solcher konjugierter Diene mit einem damit copolymerisierbaren ethylengruppenhaltigen Monomer, wie Styrol, Methylstyrol, Chlorstyrol, Acrylnitril, 2-Vinylpyridin, 5-Methyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, Allylsubstituierte Acrylate, Vinylketon, Methylisopropenylketon, Methylvinylether, α-Methylencarbonsäuren und die Ester und Amide davon, wie Acrylsäure und Dialkylacrylsäureamid. Zur Verwendung hierin sind auch Copolymere von Ethylen und anderen hoch-alpha-Olefinen wie Propylen, 1-Buten und 1-Penten geeignet. Mischungen von zwei oder mehr Arten von Elastomerlatex, einschließlich Mischungen von synthetischem und natürlichem Kautschuklatex oder mit zwei oder mehr Arten von synthetischem oder natürlichem Kautschuk, können ebenfalls verwendet werden.

[0081] Die Kautschukzusammensetzungen können zusätzlich zu dem Elastomer und dem Füllstoff und dem Haftvermittler verschiedene Verarbeitungshilfsmittel, Ölstreckmittel, Antiabbaumittel, Antioxidantien und / oder andere Additive enthalten.

[0082] Die Menge an Silica (in Teilen pro Hundert Kautschuk oder phr), die in dem Elastomerkomposit vorhanden ist, kann von 15 phr bis 180 phr, 20 phr bis 150 phr, 25 phr bis 80 phr, 35 phr bis 115 phr, 35 phr bis 100 phr, 40 phr bis 100 phr, 40 phr bis 90 phr, 40 phr bis 80 phr, 29 phr bis 175 phr, 40 phr 110 phr, 50 phr bis 175 phr, 60 phr bis 175 phr und dergleichen betragen. Das mit Silica verstärkte Elastomerkomposit kann gegebenenfalls eine geringe Menge Ruß für die Farbe, Leitfähigkeit und / oder UV-Stabilität und / oder für andere Zwecke enthalten. Kleine Mengen Ruß, die in dem Elastomerkomposit enthalten sind, können beispielsweise im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% liegen, bezogen auf das Gewicht der gesamten in dem Elastomerkomposit vorliegenden Teilchen. Jegliche Sorte oder Art von Ruß(en) kann verwendet werden, wie verstärkende oder halbverstärkende Furnace-Ruße in Reifenqualität und dergleichen.

[0083] Bei jedem Verfahren zum Herstellen eines Elastomerkomposit kann das Verfahren nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase weiterhin einen oder mehrere der folgenden Schritte umfassen:

- einen oder mehrere Halteschritte oder weitere Erstarrungs- oder Koagulationsschritte, um eine weitere Elastizität zu entwickeln;
- ein oder mehrere Entwässerungsschritte können verwendet werden, um den Komposit zu entwässern, um einen entwässerten Komposit zu erhalten;
- einen oder mehrere Extrusionsschritte;
- einen oder mehrere Kalandrierschritte;
- einen oder mehrere Mahlschritte, um einen gemahlenen Komposit zu erhalten;
- einen oder mehrere Granulierschritte;
- einen oder mehrere Ballenpressschritte, um ein zu einem Ballen gepresstes Produkt oder eine Mischung zu erhalten
- die zu Ballen gepresste Mischung oder das zu Ballen gepresste Produkt kann auseinandergebrochen werden, um eine granulierte Mischung zu bilden;
- einen oder mehrere Misch- oder Compoundierschritte, um ein compoundiertes Komposit zu erhalten.

[0084] Als ein weiteres Beispiel kann die folgende Sequenz von Schritten auftreten und jeder Schritt kann nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase beliebig oft (mit den gleichen oder verschiedenen Einstellungen) wiederholt werden:

- ein oder mehrere Halteschritte oder weitere Koagulationsschritte, um eine weitere Elastizität zu entwickeln,
- Entwässern des Komposit (z. B. des Elastomerkomposit, das aus der Reaktionszone austritt), um ein entwässertes Komposit zu erhalten;
- Mischen oder Compoundieren des entwässerten Komposit, um eine compoundierte Mischung zu erhalten;
- Mahlen der compoundierten Mischung, um eine gemahlene Mischung zu erhalten (z. B. Mahlen in einer Walzenmühle);
- Granulieren oder Mischen der gemahlenen Mischung;
- gegebenenfalls Pressen der Mischung zu Ballen nach dem Granulieren oder Mischen, um eine zu Ballen gepresste Mischung zu erhalten;
- gegebenenfalls Auseinanderbrechen der zu Ballen gepressten Mischung und Vermischen.

[0085] In jeder Ausführungsform kann ein Haftvermittler in jedem der Schritte (oder in mehreren Schritten oder Positionen) eingeführt werden, solange der Haftvermittler die Möglichkeit hat, in dem Elastomerkomposit dispergiert zu werden.

[0086] Als nur ein Beispiel kann die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die die Reaktionszone oder den Reaktionsbereich verlässt, durch eine geeignete Vorrichtung (z. B. Band oder Förderer) zu einem Entwässerungsextruder überführt werden. Geeignete Entwässerungsextruder sind allgemein bekannt und im Handel beispielsweise von der French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA) erhältlich. Alternativ oder zusätzlich kann die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase beispielsweise zwischen Metallplatten komprimiert werden, um mindestens einen Teil der wässrigen Fluidphase auszutreiben, z. B. um wässriges Fluid auszutreiben, bis der Wassergehalt eines solchen Materials unter 40 Gew.-% liegt.

[0087] Im Allgemeinen können die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren des Elastomerkomposit umfassen, um 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% oder mehr einer wässrigen Fluidphase, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elastomerkomposit, zu entfernen. Der Entwässerungsextruder kann das Silica-Elastomer-Komposit von beispielsweise annähernd 40% bis 95% Wassergehalt auf annähernd 5% bis 60% Wassergehalt bringen (z. B. von 5% bis 10% Wassergehalt, von 10% bis 20% Wassergehalt, von 15% bis 30% Wassergehalt oder von 30% bis 50% Wassergehalt), wobei alle Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Komposit

bezogen sind. Der Entwässerungsextruder kann verwendet werden, um den Wassergehalt des Silica-Elastomer-Kompositen auf etwa 35 Gew.-% oder andere Mengen zu reduzieren. Der optimale Wassergehalt kann mit dem verwendeten Elastomer, der Menge und / oder der Art des Füllstoffs und den zum Kneten des entwässerten Produkts verwendeten Vorrichtungen variieren. Das Elastomerkomposit kann auf einen gewünschten Wassergehalt entwässert werden, wonach das resultierende entwässerte Produkt weiter geknetet werden kann, während es auf einen gewünschten Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wird (z. B. von 0,5% bis 10%, z. B. von 0,5% bis 1%, von 1% bis 3%, 3% bis 5% oder von 5% bis 10%, vorzugsweise unter 1%, alle Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts). Die mechanische Energie, die dem Material verliehen wird, kann eine Verbesserung der Kautschukeigenschaften bereitstellen. Zum Beispiel kann das entwässerte Produkt mechanisch mit einem oder mehreren von einem kontinuierlichen Mischer, einem Innenmischer, einem Doppelschneckenextruder, einem Einschneckenextruder oder einer Walzenmühle bearbeitet werden. Dieser optionale Mischschritt kann die Fähigkeit haben, die Mischung zu kneten und / oder eine Oberfläche zu erzeugen oder eine Oberfläche freizulegen, die die Entfernung von Wasser (zumindest einem Teil davon), das in der Mischung vorhanden sein kann, ermöglichen kann. Geeignete Knetvorrichtungen sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich, dazu gehören beispielsweise ein Unimix Continuous Mixer und MVX (Mixing, Venting, eXtruding) Machine von Farrel Corporation aus Ansonia, CT, USA, ein langer kontinuierlicher Mischer von Pomini, Inc., ein Pomini Continuous Mixer, co-rotierende ineinandergreifende Doppelrotor-Extruder, gegenläufig rotierende nicht-ineinandergreifende Doppelrotor-Extruder, Banbury-Mischer, Brabender-Mischer, ineinandergreifende Innenmischer, Knetmischer, kontinuierliche Compoundierungsextruder, der von Kobe Steel, Ltd. hergestellte zweiachsige Mahlextruder, und ein Kobe Continuous Mixer. Eine alternative Knetvorrichtung ist dem Fachmann geläufig und kann verwendet werden.

[0088] Wenn das entwässerte Produkt in einer gewünschten Vorrichtung verarbeitet wird, führt die Vorrichtung dem Material Energie zu. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die beim mechanischen Kneten erzeugte Reibung das entwässerte Produkt erwärmt. Ein Teil dieser Wärme wird durch Erhitzen und Verdampfen der Feuchtigkeit in dem entwässerten Produkt abgeführt. Ein Teil des Wassers kann auch entfernt werden, indem das Material parallel zum Erhitzen ausgepresst wird. Die Temperatur sollte ausreichend hoch sein, um Wasser schnell zu Dampf zu verdampfen, der in die Atmosphäre freigesetzt wird und / oder aus der Vorrichtung entfernt wird, jedoch nicht so hoch, um den Kautschuk zu verbrennen. Das entwässerte Produkt kann eine Temperatur von 130°C bis 180°C erreichen, wie von 140°C bis 160°C, insbesondere wenn der Haftvermittler vor oder während des Knetens zugegeben wird. Der Haftvermittler kann eine kleine Menge Schwefel enthalten, und die Temperatur sollte auf einem ausreichend niedrigen Niveau gehalten werden, um zu verhindern, dass der Kautschuk während des Knetens vernetzt.

[0089] Optional können Additive mit dem entwässerten Produkt in einem mechanischen Mischer kombiniert werden. Spezifisch können Additive, wie ein Füllstoff (der gleich oder verschieden sein kann von dem in dem Mischer verwendeten Füllstoff; beispielhafte Füllstoffe umfassen Silica, Ruß und / oder Zinkoxid), andere Elastomere, andere oder zusätzliche Vormischungen, Antioxidationsmittel, Haftvermittler, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel (z. B. Stearinsäure, die auch als Härter verwendet werden kann, flüssige Polymere, Öle, Wachse und dergleichen), Harze, Flammschutzmittel, Extenderöle und / oder Schmiermittel und eine Mischung von irgendwelchen von ihnen, in einem mechanischen Mischer hinzugefügt werden. Zusätzliche Elastomere können mit dem entwässerten Produkt vereinigt werden, um Elastomer-Mischungen herzustellen. Geeignete Elastomere schließen irgendwelche der Elastomere ein, die in der Latexform in dem oben beschriebenen Mischverfahren verwendet werden, und Elastomere, wie EPDM, die nicht in Latexform verfügbar sind und die gleich oder verschieden von dem Elastomer in dem Silica-haltigen Elastomer-Komposit sein können. Beispielhafte Elastomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Kautschuk, Polymere (z. B. Homopolymere, Copolymere und / oder Terpolymere) von 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dialkyl-1,3-butadien, wobei Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl usw. sein kann, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und dergleichen.

[0090] Verfahren zur Herstellung von Masterbatch-Mischungen sind in US 7,105,595 B2, US 6,365,663 B2 und US-Patent 6,075,084 der Anmelderin und in WO2014/189826 A1 offenbart. Das Antioxidationsmittel (ein Beispiel für einen Abbauinhibitor) kann ein Antioxidationsmittel vom Amintyp, Antioxidationsmittel vom Phenoltyp, Antioxidationsmittel vom Imidazoltyp, Metallsalz von Carbamat, Paraphenylendiamin(e) und / oder Dihydrotrimethylchinolin(e), polymerisiertes Chinin-Antioxidationsmittel und / oder Wachs und / oder andere Antioxidationsmittel sein, die in Elastomerformulierungen verwendet werden. Spezifische Beispiele umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylen-diamin (6-PPD, z. B. ANTI-GENE 6C, erhältlich von Sumitomo Chemical Co., Ltd. und NOCLAC 6C, erhältlich von Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), „Ozonon“ 6C von Seiko Chemical Co., Ltd., polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-

trimethylchinolin (TMQ, z. B. Agerite Resin D (erhältlich von R.T. Vanderbilt), 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (erhältlich als Vanox PC von Vanderbilt Chemicals LLC), Butylhydroxytoluol (BHT) und Butylhydroxyanisol (BHA) und dergleichen. Andere repräsentative Antioxidationsmittel können zum Beispiel Diphenyl-p-phenylenediamin und andere sein, wie beispielsweise diejenigen, die in The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344-346, offenbart sind.

[0091] Der Haftvermittler kann einen oder mehrere Silan-Haftvermittler, einen oder mehrere Zirkonat-Haftvermittler, einen oder mehrere Titanat-Haftvermittler, einen oder mehrere Nitro-Haftvermittler oder irgendeine Kombination davon sein oder einschließen. Der Haftvermittler kann Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (z. B. Si 69 von Evonik Industries, Struktol SCA98 von Struktol Company), Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan (z. B. Si 75 und Si 266 von Evonik Industries, Struktol SCA985 von Struktol Company), 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan (z. B. Si 264 von Evonik Industries), gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan (z. B. VP Si 163 von Evonik Industries, Struktol SCA989 von Struktol Company), gamma-Mercaptopropyltriethoxysilan (z. B. VP Si 263 von Evonik Industries), Zirconiumdineoalkanolatodi(3-mercaptopropionato-O, N, N'-bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan, S-(3-(Triethoxysilyl)propyl)octanthioat (z. B. NXT-Haftvermittler von Momentive, Friendly, WV) und / oder Haftvermittler, die chemisch ähnlich sind oder die eine oder mehrere der gleichen chemischen Gruppen aufweisen, sein oder einschließen. Zusätzliche spezifische Beispiele von Haftvermittlern nach Handelsnamen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, VP Si 363 von Evonik Industries. Es ist zu beachten, dass jede Kombination von Elastomeren, Additiven und zusätzlichem Masterbatch zu dem entwässerten Produkt hinzugefügt werden kann, zum Beispiel in einem Compounder.

[0092] Als Option kann das entwässerte Produkt unter Verwendung eines Innenmischers, wie eines Banbury- oder Brabender-Mischers, geknetet werden. Das entwässerte Produkt kann zuerst auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 3 Gew.-% bis 40 Gew.-%, beispielsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% gebracht werden. Der Feuchtigkeitsgehalt kann durch Entwässern auf das gewünschte Niveau oder durch Entwässern der entwässerten Produktkrümel auf einen mittleren Feuchtigkeitsgehalt als erster Schritt und dann weiteres Reduzieren des Feuchtigkeitsgehalts durch Erhitzen des resultierenden entwässerten Produkts oder durch Verdampfen von Wasser aus dem entwässerten Produkt bei Raumtemperatur oder durch andere dem Fachmann geläufige Methoden erreicht werden. Das entwässerte Produkt kann dann in einem Innenmischer geknetet werden, bis ein gewünschter Feuchtigkeitsgehalt oder eine mechanische Energiezufuhr erreicht ist. Das entwässerte Produkt kann einmal oder mehrmals geknetet werden, bis es eine vorbestimmte Temperatur erreicht hat, abkühlen gelassen und dann zurück in den Innenmischer gegeben werden, um dem Material zusätzliche Energie zu verleihen. Beispiele für Temperaturen umfassen von 140°C bis 180°C, beispielsweise von 145°C bis 160°C oder von 150°C bis 155°C. Das entwässerte Produkt kann nach jedem Kneten im Innenmischer in einer Walzenmühle ausgewalzt werden. Alternativ oder zusätzlich kann entwässertes Produkt, das in einem Banbury- oder Brabender-Mischer geknetet wurde, weiter in einer offenen Mühle geknetet werden.

[0093] Optional kann das geknetete Produkt in einer offenen Mühle weiterverarbeitet werden. Das geknetete Produkt kann aus dem kontinuierlichen Compounder als eine Länge des Extrudats entnommen werden und kann vor dem Eintritt in die offene Mühle in kleinere Längen geschnitten werden. Das geknetete Produkt kann gegebenenfalls der offenen Mühle über einen Förderer zugeführt werden. Der Förderer kann ein Förderband, eine Leitung, ein Rohr oder ein anderes geeignetes Mittel sein, um das geknetete Produkt von einem kontinuierlichen Compounder zu einer offenen Mühle zu transportieren. Die offene Mühle kann ein Paar Walzen enthalten, die wahlweise erwärmt oder gekühlt werden können, um einen verbesserten Betrieb der offenen Mühle zu ermöglichen. Andere Betriebsparameter der offenen Mühle können den Spaltabstand zwischen den Walzen, die Bankhöhe, d. h. das Materialreservoir in dem Spalt zwischen und auf der Oberseite der Walzen, und die Geschwindigkeit jeder Walze umfassen. Die Geschwindigkeit jeder Walze und die Temperatur des zum Kühlen jeder Walze verwendeten Fluids können unabhängig für jede Walze gesteuert werden. Der Spaltabstand kann von ungefähr 3 mm bis ungefähr 10 mm oder von ungefähr 6 mm bis ungefähr 8 mm betragen. Die Walzengeschwindigkeit kann 15 U/min bis 70 U/min betragen, und die Walzen können in Bezug auf die Einlassseite der Mühle aufeinander zu rollen. Das Reibungsverhältnis, das Verhältnis der Geschwindigkeit der Sammelwalze, z. B. der Walze, auf der sich das geknetete Produkt ansammelt, zu derjenigen der hinteren Walze kann von ungefähr 0,9 bis ungefähr 1,1 reichen. Das zum Kühlen der Walzen verwendete Fluid kann von 35°C bis 90°C, beispielsweise von 45°C bis 60°C, von 55°C bis 75°C oder von 70°C bis 80°C reichen. Zusätzlich zum Steuern des Betriebs der offenen Mühle, um dem gekneteten Produkt ein gewünschtes Maß an Kneten und Austrocknen zu verleihen, ist es auch wünschenswert, dass sich das Austragsgut der offenen Mühle auf der Sammelwalze als eine glatte Bahn ansammelt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass kühlere Walzentemperaturen dieses Ziel erleichtern. Die offene Mühle kann die Temperatur des gekneteten Produkts auf 110°C bis 140°C reduzieren.

Die Verweilzeit des gekneteten Produktes in der Mühle kann teilweise durch die Walzengeschwindigkeit, den Spaltabstand und die gewünschte Knet- und Trocknungsmenge bestimmt werden und kann für Material, das bereits geknetet worden ist, z. B. in einem Doppelrotor-Durchlaufmischer, 10 Minuten bis 20 Minuten betragen.

[0094] Ein Fachmann wird erkennen, dass verschiedene Kombinationen von Vorrichtungen verwendet werden können, um eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die gemäß den verschiedenen Ausführungsformen hergestellt wurde, zu kneten und auszutrocknen. Abhängig davon, welche Vorrichtungen verwendet werden, kann es wünschenswert sein, sie unter anderen Bedingungen als den oben beschriebenen zu betreiben, um dem Material unterschiedliche Mengen an Arbeit und Trocknung zu verleihen. Zusätzlich kann es wünschenswert sein, mehr als eine bestimmte Art von Vorrichtung, z. B. eine offene Mühle oder einen Innenmischer, in Reihe zu verwenden oder das geknetete Produkt mehr als einmal durch eine bestimmte Vorrichtung zu leiten. Zum Beispiel kann das geknetete Produkt zwei oder drei oder mehrere Male durch eine offene Mühle geführt werden oder in Reihe durch zwei oder drei oder mehr offene Mühlen geführt werden. Im letzteren Fall kann es wünschenswert sein, jede offene Mühle unter verschiedenen Betriebsbedingungen, z. B. Geschwindigkeit, Temperatur, unterschiedlicher (z.B. höherer) Energiezufuhr, zu betreiben. Geknetetes Produkt kann durch eine, zwei oder drei offene Mühlen geführt werden, nachdem es in einem Innenmischer geknetet wurde.

[0095] Das Elastomerkomposit kann verwendet werden, um ein Elastomer oder Kautschuk enthaltendes Produkt herzustellen. Als eine Option kann das Elastomerkomposit in verschiedenen Teilen eines Reifens verwendet werden, zum Beispiel Reifen, Reifenlaufflächen, Reifenseitenwände, Drahtabstreifer für Reifen und Polsterkautschuk für runderneuerte Reifen, oder zur Verwendung darin hergestellt werden. Alternativ oder zusätzlich kann ein Elastomerkomposit für Schläuche, Dichtungen, Abdichtungen, schwingungsdämpfende Gegenstände, Gleisketten, Gleiskettenpolster für Kettenfahrzeuge wie Bulldozer usw., Motorhalterungen, Erdbebenstabilisatoren, Bergbauausrüstung wie Schirme, Auskleidungen für Bergbauausrüstungen, Förderbänder, Rutscheauskleidungen, Schlammpumpenauskleidungen, Schlammpumpenkomponenten wie Laufräder, Ventilsitze, Ventilkörper, Kolbennaben, Kolbenstangen, Plunger, Laufräder für verschiedene Anwendungen wie Mischschlämme und Schlammpumpenlaufräder, Mühlenauskleidungen, Zyklone und Hydrozyklone, Kompensatoren, Schiffsausrüstung wie Auskleidungen für Pumpen (z. B. Baggerpumpen und Außenbordmotorpumpen), Schläuche (z. B. Baggerschläuche und Außenbordmotorschläuche) und andere Schiffsausrüstung, Wellendichtungen für Schiffs-, Öl-, Luft- und Raumfahrt- und andere Anwendungen, Propellerwellen, Auskleidungen für Rohrleitungen, um z. B. Ölsande und / oder Teersande zu fördern, und andere Anwendungen verwendet werden, bei denen Abriebfestigkeit und / oder verbesserte dynamische Eigenschaften erwünscht sind. Das vulkanisierte Elastomerkomposit kann in Rollen, Nocken, Wellen, Röhren, Laufflächenbuchsen für Fahrzeuge oder anderen Anwendungen verwendet werden, bei denen Abriebfestigkeit und / oder verbesserte dynamische Eigenschaften erwünscht sind.

[0096] Herkömmliche Compoundiertechniken können verwendet werden, um Vulkanisationsmittel und andere auf dem Fachgebiet bekannte Additive, einschließlich der oben in Verbindung mit dem entwässerten Produkt diskutierten Additive, mit dem getrockneten Elastomerkomposit in Abhängigkeit von der gewünschten Verwendung zu kombinieren.

[0097] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Elastomerkomposit, das durch irgendeines oder mehrere hier beschriebene Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildet wird.

[0098] Sofern nicht anders angegeben, sind alle hierin als Prozent angegebenen Materialanteile in Gewichtsprozent angegeben.

[0099] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, die nur beispielhafter Natur sein sollen, weiter verdeutlicht.

BEISPIELE

[0100] In diesen Beispielen war der „Feldlatex“ Feldlatex (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia) mit einem Trockenkautschukgehalt von etwa 30 Gew.-%. Das „Latexkonzentrat“ war ein Latexkonzentrat (Sorte mit hohem Ammoniakgehalt, von Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia, oder von Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio), verdünnt um etwa 50% auf einen Trockenkautschukgehalt von etwa 30 Gew.-% unter Verwendung von reinem Wasser oder Wasser mit 0,6 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Ammoniak. Wenn nicht anders ange-

geben, war das „Silica“ das gefällte Silica ZEOSIL® Z1165 MP von Solvay USA Inc., Cranbury, NJ (früher Rhodia).

[0101] Thermogravimetrische Analyse. Die tatsächlichen Silica-Beladungsmengen wurden durch thermogravimetrische Analyse (TGA) nach der ISO 6231-Methode bestimmt.

[0102] Wassergehalt des Produkts. Das Testmaterial wurde in Stücke mit einer Größe von mm geschnitten und zur Messung in die Feuchtigkeitswaage (z. B. Modell MB35 und Modell MB45; Ohaus Corporation, Parsippany, NJ) eingebracht. Der Wassergehalt wurde 20 Minuten bis 30 Minuten bei 130°C gemessen, bis die Testprobe ein konsistentes Gewicht erreichte.

[0103] Zeta-Potential der Aufschlämmung. In diesen Beispielen wurde das Zeta-Potential von teilchenförmigen Aufschlämmungen unter Verwendung eines ZetaProbe Analyzer TM von Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Florida, USA, gemessen. Mit der elektroakustischen Mehrfachfrequenz-Technologie misst die ZetaProbe das Zeta-Potential direkt bei Teilchenkonzentrationen von bis zu 60 Vol.-%. Das Instrument wurde zuerst mit dem Kalibrierungsfluid KSiW kalibriert (2,5 mS/cm), das von Colloidal Dynamics zur Verfügung gestellt wurde. Eine 40 g Probe wurde dann in einen 30 ml Teflonbecher (Teil Nr. A80031) mit einem Rührstab gegeben und der Becher wurde auf ein Rührgerät (Teil Nr. A80051) mit 250 U/min Rührgeschwindigkeit gegeben. Die Messung wurde unter Verwendung der Tauchsonde 173 in einem Einzelpunktmodus mit einem 5-Punkt-Lauf bei Umgebungstemperatur (ungefähr 25°C) durchgeführt. Die Daten wurden mit der ZP Version 2.14c Polar™ Software von Colloidal Dynamics analysiert. Die Zeta-Potential-Werte können negativ oder positiv sein, abhängig von der Polarität der Ladung auf den Teilchen. Die „Magnitude“ des Zeta-Potentials bezieht sich auf den Absolutwert (z. B. hat ein Zeta-Potential-Wert von -35 mV eine höhere Magnitude als ein Zeta-Potential-Wert von -20 mV). Die Magnitude des Zeta-Potentials spiegelt den Grad der elektrostatischen Abstoßung zwischen ähnlich geladenen Teilchen in der Dispersion wider. Je höher die Magnitude des Zeta-Potentials ist, desto stabiler sind die Teilchen in der Dispersion. Zeta-Potential-Messungen wurden an teilchenförmigen Silicaaufschlämmungen durchgeführt, die wie nachstehend beschrieben hergestellt wurden.

[0104] Trockenes Silica wurde abgewogen und mit entionisiertem Wasser unter Verwendung eines 18,9 L (5 Gallonen)-Eimers und eines Überkopflabormischers mit hoher Scherung mit einem ummantelten Rührer (Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; Betrieb bei 5200 bis 5400 U/min für 30 Minuten bis 45 Minuten) kombiniert. Sobald das Silica grob in Wasser dispergiert war und gepumpt werden konnte, wurde die Silicaaufschlämmung über eine peristaltische Pumpe (Masterflex 7592-20-System - Antrieb und Steuerung, 77601-10 Pumpenkopf unter Verwendung von I / P 73-Schlauch; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) in eine Mischschleife mit einem Inline-Rotor-Stator-Mischer mit hoher Scherung (Silverson Model 150LB, der nach der Peristaltikpumpe bei 60 Hz betrieben wurde) in einem Lauftank (113,55 L (30 Gallonen) konkavses Bodenöffnungsgefäß) überführt und wurde gemahlen, um Silicaagglomerate und eventuell verbliebene Silicagranulate weiter zu zerkleinern. Die Aufschlämmung in dem Lauftank wurde dann mit 2 l/min unter Verwendung der gleichen peristaltischen Pumpe durch die Mischschleife für eine Zeit zirkuliert, die für einen Umsatz von mindestens dem 5- bis 7-fachen des gesamten Aufschlämmungsvolumens ausreichte (> 45 Minuten), um sicherzustellen, dass jegliche Silicaagglomerate ordnungsgemäß gemahlen und verteilt wurden. Ein Überkopfmischer (Ika Eurostar power controlvisc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) mit einem Ankerblatt mit niedriger Scherung, das mit etwa 60 U/min rotierte, wurde in dem Lauftank verwendet, um ein Gelieren oder Sedimentieren von Silicateilchen zu verhindern. Eine Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) oder Salz (Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumacetat oder Aluminiumsulfat, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) wurde zu der Aufschlämmung in dem Lauftank nach dem Mahlen zugegeben. Die Menge an Silica in der Aufschlämmung und die Art und Konzentration der Säure oder des Salzes sind in den spezifischen Beispielen unten angegeben.

[0105] Beispielhaftes Verfahren A. Wo es in den folgenden Beispielen angegeben ist, wurde ein Verfahren unter Verwendung des beispielhaften Verfahrens A durchgeführt. In Verfahren A wurden trockenes gefälltes Silica und Wasser (kommunales Wasser, das zur Entfernung von teilchenförmigem Material filtriert wurde) zugemessen und kombiniert und dann in einer Rotor-Stator-Mühle gemahlen, um eine Silicaaufschlämmung zu bilden, und die Silicaaufschlämmung wurde weiter in einem Zufürtank unter Verwendung eines Rührers und einer anderen Rotor-Stator-Mühle vermahlen. Die Silicaaufschlämmung wurde dann in einen mit zwei Rührern ausgestatteten Lauftank überführt. Die Silicaaufschlämmung wurde von dem Lauftank durch einen Homogenisator und zurück in den Lauftank rezirkuliert. Eine Lösung von Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, Industriequalität, erhalten von Kong Long Huat Chemicals, Malaysia) oder Salz (Calciumnitrat, Industriequalität, erhalten von Mey Chem Chemicals, Malaysia) wurde dann in den Lauftank gepumpt. Die

Aufschlämmung wurde in dispergierter Form durch Rühren und gegebenenfalls mittels der Umwälzschleife in dem Lauftank gehalten. Nach einer geeigneten Zeitspanne wurde die Silicaaufschlämmung mittels des Homogenisators einer begrenzten Reaktionszone (13), wie der in **Fig. 1a** gezeigten, zugeführt. Die Konzentration von Silica in der Aufschlämmung und die Konzentration von Säure oder Calciumnitrat sind in den spezifischen Beispielen unten angegeben.

[0106] Der Latex wurde mit einer Peristaltikpumpe (bei weniger als etwa 0,28 MPa (40 psig) Druck) durch den zweiten Einlass (11) in die Reaktionszone (13) gepumpt. Die Latexströmungsrate wurde zwischen etwa 300-1600 kg Latex/h eingestellt, um eine gewünschte Produktionsrate und Silicabeladungsmengen in dem resultierenden Produkt zu erhalten. Die homogenisierte Aufschlämmung, die Säure oder Salz oder eine Kombination aus Säure und Salz enthält, wurde unter Druck von dem Homogenisator zu einer Düse (0,15 - 0,33 cm (0,060 „-0,130“) Innendurchmesser (ID)) (3a) gepumpt, die durch den ersten Einlass (3), wie in **Fig. 1 (a)** gezeigt, wiedergegeben ist, so dass die Aufschlämmung als ein Hochgeschwindigkeitsstrahl in die Reaktionszone eingeführt wurde. Bei Kontakt mit dem Latex in der Reaktionszone riss der mit einer Geschwindigkeit von 25 m/s bis 120 m/s fließende Strahl der Silicaaufschlämmung den mit einer Geschwindigkeit von 1 m/s bis 11 m/s fließenden Latex mit. In Beispielen gemäß Ausführungsformen der Erfindung verursachte der Aufprall der Silicaaufschlämmung auf den Latex ein inniges Vermischen der Silicateilchen mit den Kautschukteilchen des Latex, und der Kautschuk wurde koaguliert, wodurch die Silicaaufschlämmung und der Latex in ein Material umgewandelt wurden, das eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umfasst, die 40 bis 95 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, enthält, eingeschlossen in dem Material. Es wurden Anpassungen an die Strömungsrate der Silicaaufschlämmung (500-1800 kg/h) oder die Latex-Strömungsrate (300-1800 kg/h) oder beides vorgenommen, um die Verhältnisse von Silica zu Kautschuk (z. B. 15-180 phr Silica) im Endprodukt zu modifizieren und um die gewünschte Produktionsrate zu erreichen. Die Produktionsraten (Trockenmaterialbasis) betrugen 200-800 kg/h. Spezifische Silicagehalte (durch TGA-Analyse) in dem Kautschuk nach dem Entwässern und Trocknen des Materials sind in den nachstehenden Beispielen aufgeführt.

[0107] Verfahren A Entwässerung. Das Material wurde aus der Reaktionszone bei Atmosphärendruck mit einer Strömungsrate von 200 bis 800 kg/h (Trockengewicht) in einen Entwässerungsextruder (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH) abgelassen. Der Extruder (21,59 cm (8,5 Zoll) ID) war mit einer Düsenplatte mit verschiedenen Düsenlochkonfigurationen ausgestattet und wurde mit einer typischen Rotordrehzahl von 90 bis 123 U/min, einem Düsenplattendruck von 2,76 bis 8,96 MPa (400 bis 1300 psig) und einer Leistung von 80 bis 125 kW betrieben. In dem Extruder wurde Silica-haltiger Kautschuk komprimiert und das aus dem Silica-haltigen Kautschuk ausgepresste Wasser wurde durch eine geschlitzte Trommel des Extruders ausgestoßen. Entwässertes Produkt, das typischerweise 15 bis 60 Gew.-% Wasser enthielt, wurde am Auslass des Extruders erhalten.

[0108] Verfahren A Trocknen und Abkühlen. Das entwässerte Produkt wurde in einen kontinuierlichen Compounder (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT; mit Rotoren # 7 und 15) getropft, wo es getrocknet, geknetet und mit 1-2 phr Antioxidationsmittel (z.B. 6PPD von Flexsys, St. Louis, MO) und gegebenenfalls Silanhaftvermittler (z.B. NXT-Silan, erhalten von Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8 Gew.-% Silan auf Silica-Gewichtsbasis) vermischt wurde. Die Temperatur des FCM-Wasser mantels wurde auf 100°C eingestellt, und die FCM-Temperatur an der Ausgangsöffnung betrug 140°C bis 180°C. Der Feuchtigkeitsgehalt des gekneteten, entwässerten Elastomerkomposit, das aus dem FCM austrat, betrug etwa 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Das Produkt wurde weiter auf einer offenen Mühle geknetet und abgekühlt. Eine Kautschukbahn des Elastomerkomposit wurde direkt aus der offenen Mühle geschnitten, gewalzt und in Luft gekühlt.

[0109] Beispielhaftes Verfahren B. Wo es in den nachstehenden Beispielen angegeben ist, wurde ein beispielhaftes Verfahren unter Verwendung des beispielhaften Verfahrens B durchgeführt. In Verfahren B wurde trockenes Silica gewogen und mit entionisiertem Wasser unter Verwendung eines 18,9 L (5-Gallonen)-Eimers und eines Überkopflabormischers mit hoher Scherung mit einem ummantelten Rührer (Silverson Modell AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; Betrieb bei 5200 U/min bis 5400 U/min für 30 bis 45 Minuten) vereinigt. Sobald das Silica grob in Wasser dispergiert war und gepumpt werden konnte, wurde die Silicaaufschlämmung über eine peristaltische Pumpe (Masterflex 7592-20-System - Antrieb und Steuerung, 77601-10 Pumpenkopf unter Verwendung von I / P 73-Schlauch; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) in eine Mischschleife mit einem Inline-Rotor-Stator-Mischer mit hoher Scherung (Silverson Modell 150LB, der nach der Peristaltikpumpe bei 60 Hz betrieben wurde) in einem Lauftank (113,55 L (30 Gallonen) konkavexes Bodenöffnungsgefäß) eingebracht und gemahlen, um Silicaagglomerate und eventuell verbliebene Granulate weiter zu zerkleinern. Die Aufschlämmung in dem Lauftank wurde dann mit 2 l/min durch die Mischschleife für eine

Zeit zirkuliert, die für einen Umsatz von mindestens dem 5-7-fachen des gesamten Aufschlammungsvolumens ausreichte (> 45 Minuten), um sicherzustellen, dass jegliche Silicaagglomerate richtig gemahlen und dispergiert wurden. Ein Überkopfmischer (Ika Eurostar power controlvisc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) mit einem Ankerblatt mit niedriger Scherung, das mit etwa 60 U/min rotierte, wurde in dem Lauftank verwendet, um ein Gelieren oder Sedimentieren von Silicateilchen zu verhindern. Eine Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) oder Salz (Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumacetat oder Aluminiumsulfatsalz, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) wurde zu der Aufschlammung in dem Lauftank nach dem Mahlen hinzugefügt. Die Menge an Silica in der Aufschlammung und die Art und Konzentration der Säure oder des Salzes sind in Tabelle 4 für die spezifischen Beispiele unten angegeben.

[0110] Der Latex wurde unter Verwendung einer Peristaltikpumpe (Masterflex 7592-20-System - Antrieb und Steuerung, Pumpenkopf 77601-10 unter Verwendung eines I / P 73-Schlauches; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) durch einen zweiten Einlass (11) und in eine Reaktionszone (13), die ähnlich der in **Fig. 1 (b)** gezeigten konfiguriert ist, gepumpt. Die Latexströmungsrate wurde zwischen etwa 25 kg/h und etwa 250 kg/h eingestellt, um die Silica / Kautschuk-Verhältnisse der Elastomerkomposite zu modifizieren.

[0111] Als das Silica in dem Wasser gut dispergiert war, wurde die Aufschlammung durch eine Membranpumpe (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) durch einen Pulsationsdämpfer (um die Druckoszillation aufgrund der Membranwirkung zu reduzieren) aus dem Lauftank entweder in die Reaktionszone oder in den Lauftank über ein „T“-Verbindungsstück der Rückführungsschleife gepumpt. Die Richtung der Aufschlammung wurde durch zwei luftbetätigte Kugelventile gesteuert, von denen eines die Aufschlammung zu der Reaktionszone leitete und das andere die Aufschlammung zu dem Lauftank leitete. Als sie bereit war, die Silicaaufschlammung mit Latex zu vermischen, wurde die Leitung, die den ersten Einlass (3) zu der Reaktionszone speiste, durch Schließen beider Ventile auf 0,69 MPa bis 1,03 MPa (100 psig bis 150 psig) unter Druck gesetzt. Das Kugelventil, das die Aufschlammung zur Reaktionszone leitete, wurde dann geöffnet und unter Druck stehende Silicaaufschlammung wurde einer Düse (0,05 bis 0,18 cm (0,020 bis 0,070 "ID)) (3a), gezeigt in **Fig. 1 (b)**, bei einem Anfangsdruck von 0,69 MPa bis 1,03 MPa (100 psig bis 150 psig) zugeführt, so dass die Aufschlammung als ein Hochgeschwindigkeitsstrahl in die Reaktionszone eingeführt wurde. Bei Kontakt mit dem Latex in der Reaktionszone riss der Strahl der Silicaaufschlammung, der mit einer Geschwindigkeit von 15 m/s bis 80 m/s strömte, den mit 0,4 m/s bis 5 m/s fließenden Latex mit. In Beispielen gemäß Ausführungsformen der Erfindung verursachte der Aufprall der Silicaaufschlammung auf den Latex ein inniges Vermischen der Silicateilchen mit den Kautschukteilchen des Latex, und der Kautschuk wurde koaguliert, wodurch die Silicaaufschlammung und der Latex in einen Elastomerkomposit umgewandelt wurden, umfassend die Silicateilchen und 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser, eingeschlossen in einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Die Strömungsrate der Silicaaufschlammung (40 kg/h bis 80 kg/h) oder die Latex-Strömungsrate (25 kg Latex / h bis 300 kg Latex / h) oder beide wurden eingestellt, um die Verhältnisse von Silica zu Kautschuk (z. B. 15 phr bis 180 phr Silica) in dem resultierenden Produkt zu modifizieren und um die gewünschten kontinuierlichen Produktionsraten (30 kg/h bis 200 kg/h auf Trockenmaterialbasis) zu erreichen. Die spezifischen Gehalte an Silica zu-Kautschuk-Verhältnis (phr) nach dem Entwässern und Trocknen sind in den nachstehenden Beispielen aufgeführt.

Verfahren B Entwässerung.

[0112] Material, das aus der Reaktionszone abgegeben wurde, wurde wiedergewonnen und sandwichartig zwischen zwei Aluminiumplatten innerhalb einer Auffangschale angeordnet. Das „Sandwich“ wurde dann zwischen zwei Platten einer hydraulischen Presse eingefügt. Mit einem auf die Aluminiumplatten ausgeübten Druck von 17,24 MPa (2500 psig) wurde in dem Kautschukprodukt eingeschlossenes Wasser ausgepresst. Falls erforderlich, wurde das ausgepresste Material zu einem kleineren Stück gefaltet und der Auspressvorgang wurde unter Verwendung der hydraulischen Presse wiederholt, bis der Wassergehalt des Kautschukprodukts unter 40 Gew.-% lag.

[0113] Verfahren B Trocknen und Abkühlen. Das entwässerte Produkt wurde in einen Brabender-Mischer (300 cm³) zum Trocknen und Kneten gegeben, um ein geknetetes, entwässertes Elastomerkomposit zu bilden. Ausreichend entwässertes Material wurde in den Mischer geladen, um die Rotoren zu bedecken. Die Anfangstemperatur des Mischers wurde auf 100°C eingestellt und die Rotordrehzahl betrug im Allgemeinen 60 U/min. Das im entwässerten Produkt verbleibende Wasser wurde während des Mischvorgangs in Dampf umgewandelt und aus dem Mischer verdampft. Als sich das Material im Mischer als Folge der Verdampfung ausdehnte, wurde jegliches überfließendes Material bei Bedarf entfernt. Eines oder beide von einem Silan-Haftvermittler (NXT-Silan, erhalten von Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8 Gew.-%

Silan auf Silica-Gewichtsbasis) und / oder Antioxidationsmittel (6-PPD, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, Flexsys, St. Louis, MO) wurde gegebenenfalls zu dem Mischer gegeben, wenn die Mischartemperatur über 140°C lag. Als die Temperatur des Mischers 160 °C erreichte, wurde das Material im Inneren des Mischers bei 160°C bis 170°C gehalten, indem die Rotordrehzahl für 2 Minuten variiert wurde, bevor das Material abgelassen wurde. Das geknetete, entwässerte Elastomerkomposit wurde dann auf einer offenen Mühle verarbeitet. Der Feuchtigkeitsgehalt des aus der Mühle entnommenen Materials lag typischerweise unter 2 Gew.-%.

Herstellung von Kautschukverbindungen

[0114] Das getrocknete Elastomerkomposit, das entweder durch Verfahren A oder durch Verfahren B erhalten wurde, wurde gemäß der Formulierung in Tabelle A und dem in Tabelle B angegebenen Verfahren compoundiert. Für Silica-Elastomer-Komposite, bei denen entweder Silan oder Antioxidationsmittel während des Trocknens zugegeben wurde, ist die am Ende erhaltene Mischungszusammensetzung wie in Tabelle A angegeben. Die Menge an Silanhaftvermittler und / oder Antioxidationsmittel, die während des Compoundierens zugegeben wurde, wurde entsprechend eingestellt.

Tabelle A

Bestandteil	phr
NR im Komposit	100
Silica im Komposit	S
6PPD* (Antioxidationsmittel)	2,0
Silan (NXT silane**)	0,08 x (phr Silica)
ZnO	4
Stearinsäure	2
DPG***	1,5
Cure Rite® BBTS****	1,5
Schwefel	1,5

* N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin (Flexsys, St. Louis, MO)
** Hauptwirkkomponente: S-(3-(Triethoxysilyl)propyl)octanthioat (Momentive, Friendly, WV)
*** Diphenylguanidin (Akrochem, Akron, OH)**** N-tert-Butylbenzothiazol-2-sulfenamid (Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH)
NR = Naturkautschuk
S = wie angegeben

Tabelle B

	Zeit (min)	Operation
Stufe 1		Brabendermischer (300 cm ³), 65% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Kautschuk-Silica-Komposit
	1	Zugabe Silan-Haftvermittler, falls benötigt
		Halten für 2 Minuten, beginnend bei 150°C
	2	Sweep und Zugabe von 6PPD und Mischen für 1 zusätzliche Minute bei 150°C
	3	Sweep
		Austragung, 160°C
		Sechsmaliges Durchführen durch Walzenmühle

	Zeit (min)	Operation
Stufe 2		Brabendermischer (300 cm ³), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Mischung aus Stufe 1
	1	Zugabe Zinkoxid und Stearinsäure
	2	Sweep
	4	Austragung, 150°C
		Sechsmaliges Durchführen durch Walzenmühle
Stufe 3		Brabendermischer (300 cm ³), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Mischung aus Stufe 2, Schwefel und Beschleuniger
	0,5	Sweep
	1	Austragung
		Mahlen in einer Walzenmühle für eine Minute mit adäquatem Band. Austragung und Durchführen von 6 Durchgängen Walzenmahlung. Abzug als Bahn einer benötigten Dicke.

[0115] Die Vulkanisierung wurde in einer auf 150°C eingestellten beheizten Presse für eine Zeit durchgeführt, die durch ein herkömmliches Kautschukrheometer bestimmt wurde (d. h. T90 + 10% von T90, wobei T90 die Zeit zum Erreichen von 90% Vulkanisation ist).

[0116] Eigenschaften von Kautschuk / Silica-Mischungen.

[0117] Die Zugeigenschaften der vulkanisierten Proben (T300 und T100, Bruchdehnung, Zugfestigkeit) wurden gemäß dem ASTM-Standard D-412 gemessen. Tan delta 60° wurde unter Verwendung eines Bereichs der dynamischen Deformation in Torsion zwischen 0,01% und 60% bei 10 Hz und 60°C bestimmt. Tan δ_{max} wurde als der maximale Wert von tan δ 60 in diesem Bereich von Deformationen genommen.

Beispiel 1.

[0118] Eine Silicaaufschlämmung mit 27,8 Gew.-% Zeosil® 1165 Silica wurde wie oben in Verbindung mit dem Aufschlämmungs-Zeta-Potential-Testverfahren beschrieben hergestellt. Die Aufschlämmung wurde dann entweder unter Verwendung von entionisiertem Wasser oder eines Überstands, der aus der Ultrazentrifugation der Aufschlämmung mit 27,8 Gew.-% erhalten wurde, verdünnt, um eine Reihe von Silicaaufschlämmungen mit verschiedenen Silicakonzentrationen herzustellen. Das Zeta-Potential verschiedener Silicaaufschlämmungen wurde gemessen, um die Beziehung zwischen der Konzentration des Silicas in der Aufschlämmung und dem Zeta-Potential der Aufschlämmung zu zeigen. Das Zeta-Potential der Silicaaufschlämmung, wie in Tabelle 1 gezeigt, scheint von der Silicakonzentration abhängig zu sein, wenn die Silicaaufschlämmung unter Verwendung von entionisiertem Wasser hergestellt wird. Wenn jedoch, wie in Tabelle 2 gezeigt, die Aufschlämmung unter Verwendung des aus der Ultrazentrifugation der Aufschlämmung mit 27,8 Gew.-% erhaltenen Überstands verdünnt wurde, bleibt das Zeta-Potential bei verschiedenen Silicakonzentrationen ungefähr gleich.

Tabelle 1 Zeta-Potential der Aufschlämmung von Silica, hergestellt unter Verwendung von entionisiertem Wasser.

Silica-Konzentration in Aufschlämmung (w/w)	6%	10%	15%	20%	22%	25%
Zeta-Potential (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

Tabelle 2 Zeta-Potential von Silicaaufschlämmung, hergestellt durch Verdünnung einer 27,8 Gew.-% Silicaaufschlämmung unter Verwendung des Überstands der 27,8 Gew.-% Silicaaufschlämmung.

Silica-Konzentration in Aufschlämmung (w/w)	6%	22%

Zeta-Potential (mV)	-31,5	-31,4
pH	4,86	4,79

[0119] Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Zunahme der Magnitude des Zeta-Potentials, wenn solche Silicaaufschlämmungen mit entionisiertem Wasser verdünnt werden, hauptsächlich auf die Verringerung der Ionenstärke der Aufschlämmung zurückzuführen ist. Es wird angenommen, dass die Ionen in der Silicaaufschlämmung aus Restsalzen stammen, die in dem Silica aus dem Silicateilchenherstellungsverfahren vorhanden sind. Die hohe Magnitude des Zeta-Potentials der Silicaaufschlämmungen (alle über 30 mV) zeigte an, dass das Silica eine hohe elektrostatische Stabilität in der Aufschlämmung aufweist.

Beispiel 2

[0120] Die Wirkung der Zugabe von Salz oder Säure in verschiedenen Konzentrationen zu Silicaaufschlämmungen auf das Zeta-Potential dieser Aufschlämmungen ist in Tabelle 3 angegeben. Aufschlämmungen wurden in entionisiertem Wasser durch das oben beschriebene Aufschlämmungs-Zeta-Potential-Testverfahren hergestellt. Die in Tabelle 3 zusammengefassten Daten veranschaulichen die Abhängigkeit des Zeta-Potentials von Silicaaufschlämmungen und destabilisierten Silicaaufschlämmungen von der Silicakonzentration, der Salzkonzentration und der Säurekonzentration. Das Hinzufügen von Salz oder Säure zu einer Silicaaufschlämmung verringert die Magnitude des Zeta-Potentials, somit die Stabilität der Silicaaufschlämmung. Wie in Tabelle 3 gezeigt, hängt das Zeta-Potential hauptsächlich von der Konzentration des Salzes oder der Säure in der Aufschlämmung oder destabilisierten Aufschlämmung und nicht von der Silicakonzentration ab.

Tabelle 3

Zeta-Potential der Aufschlämmung und destabilisierten Aufschlämmung von Silica bei verschiedenen Aufschlämmungskonzentrationen, Salzkonzentrationen und Säurekonzentrationen.

Silica-Konzentration in Aufschlämmung (Gew.-%)	[CaCl ₂] (mM)	[Essigsäure] (mM)	[Ameisensäure] (mM)	Zeta (mV)	pH
22,0	0	0	0	-34,4	4,80
6,0	0	0	0	-45,0	ND
22,0	10,6	0	0	-24,2	4,49
22,0	29,7	0	0	-17,0	4,27
22,0	51,1	0	0	-14,6	4,17
22,0	105	0	0	-9,2	ND
22,0	155	0	0	-6,4	ND
6,0	4,6	0	0	-29,9	ND
6,0	10,4	0	0	-23,4	ND
6,0	27,6	0	0	-18,5	ND
6,0	46,4	0	0	-15,4	ND
6,0	140	0	0	-7,7	ND
22,0	0	98	0	-23,6	3,72
22,0	0	192	0	-21,4	3,65
22,0	0	564	0	-17,1	3,26
22,0	0	1857	0	-12,7	ND
6,0	0	27	0	-33,6	3,84
6,0	0	45	0	-29,9	3,68
6,0	0	174	0	-22,1	3,38
6,0	0	431	0	-18,9	3,61

Silica-Konzentration in Aufschlammung (Gew.-%)	[CaCl ₂] (mM)	[Essigsäure] (mM)	[Ameisensäure] (mM)	Zeta (mV)	pH
22,0	0	0	118	-15,3	3,17
22,0	0	0	197	-14,2	2,96
22,0	0	0	731	-10,7	2,46
22,0	0	0	1963	-6,5	2,04
6,0	0	0	36	-17,7	3,07
6,0	0	0	42	-17,4	3,04
6,0	0	0	168	-14,6	2,62
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 = nicht bestimmt.

[0121] Die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse veranschaulichen die Abhängigkeit des Zeta-Potentials von Silicaaufschlammungen und destabilisierten Silicaaufschlammungen von der Essigsäurekonzentration und der Silicakonzentration. Die Daten zeigen, dass die Zeta-Potential-Werte stärker von der Säurekonzentration abhängen als von der Silicakonzentration. Eine ähnliche Beziehung zwischen Zeta-Potential zu Säurekonzentration und Silicakonzentration wird für Ameisensäure beobachtet. Bei einer gegebenen Konzentration verringert Ameisensäure die Zeta-Potential-Magnitude stärker als Essigsäure. Wie in Tabelle 3 gezeigt, war eine Kombination von Ameisensäure und Calciumchlorid zur Verringerung der Zeta-Potential-Magnitude wirksam. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die Stabilität von Silicateilchen in der Aufschlammung durch Zugabe von Destabilisierungsmitteln wie Säure oder Salz oder einer Kombination von Säure und Salz wirksam reduziert werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden für Calciumnitrat und Calciumacetat beobachtet.

Beispiel 3.

[0122] In diesem Beispiel wurde die Wichtigkeit der Destabilisierung der Dispersion von Silicateilchen vor dem Inkontaktbringen der Silicadispersion mit Elastomerlatex festgestellt. Insbesondere wurden vier Experimente unter Verwendung der Mischvorrichtung (c) in **Fig. 1** durchgeführt, die mit drei Einlässen (3, 11, 14) zum Einführen von bis zu drei Fluiden in eine begrenzte Reaktionszone (13) ausgestattet war, so dass ein Fluid auf die anderen Fluide in einem Winkel von 90 Grad als Hochgeschwindigkeitsstrahl mit einer Geschwindigkeit von 15 m/s bis 80 m/s auftraf (siehe **Fig. 1 (c)**). In drei der vier Experimente wurde das Silica wie oben in Verfahren B beschrieben gemahlen und Essigsäure wurde gegebenenfalls wie in den Beispielen 3-A bis 3-D unten beschrieben zugegeben. Die Aufschlammung oder destabilisierte Aufschlammung wurde dann auf 0,69 MPa bis 1,03 MPa (100 psig bis 150 psig) unter Druck gesetzt und in die begrenzte Reaktionszone durch den Einlass (3) mit einer Volumenstromrate von 60 Liter pro Stunde (l/h) zugeführt, so dass die Aufschlammung oder destabilisierte Aufschlammung als Hochgeschwindigkeitsstrahl mit 80 m/s in die Reaktionszone eingeführt wurde. Zur gleichen Zeit wurde Naturkautschuklatexkonzentrat (60CX12021-Latex, 31 Gew.-% Trockenkautschukgehalt, von Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio, verdünnt mit entionisiertem Wasser) in den zweiten Einlass (11) durch eine Peristaltikpumpe mit einer Volumenstromrate von 106 l/h und einer Geschwindigkeit von 1,8 m/s eingeführt. Diese Raten wurden ausgewählt und die Ströme wurden eingestellt, um ein elastomeres Kompositprodukt zu ergeben, das 50 phr (Teile pro hundert Gewicht trockener Kautschuk) Silica umfasste. Die Silicaaufschlammung oder die destabilisierte Silicaaufschlammung und der Latex wurden durch Kombinieren des Latexstroms mit niedriger Geschwindigkeit und des Hochgeschwindigkeitsstrahls aus Silicaaufschlammung oder destabilisierter Aufschlammung durch Mitreißen des Latexstroms in dem Strahl der Silicaaufschlammung oder der destabilisierten Silicaaufschlammung am Auftreffpunkt gemischt. Die Produktionsrate (auf einer Trockenmaterialbasis) wurde auf 50 kg/h eingestellt. Spezifische tatsächliche Verhältnisse von Silica zu Kautschuk in Kautschukkompositen, die durch das Verfahren hergestellt

werden, sind in den nachstehenden Beispielen aufgeführt. TGA wurde nach dem Trocknen gemäß der Verfahren B-Methode durchgeführt.

Beispiel 3-A:

[0123] Erstes Fluid: Eine destabilisierte wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica mit 6,2 Gew.-% (oder 1,18 M) Essigsäure wurde wie in dem oben beschriebenen Verfahren B beschrieben hergestellt. Das Zeta-Potential der destabilisierten Aufschämmung betrug -14 mV, was anzeigt, dass die Aufschämmung durch die Säure signifikant destabilisiert wurde. Die destabilisierte Silicaaufschämmung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlass (3) gepumpt.

[0124] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) zugeführt.

[0125] Das erste Fluid traf auf das zweite Fluid in der Reaktionszone.

[0126] Ergebnisse: Eine Inversion von flüssiger zu fester Phase trat in der Reaktionszone auf, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung und der Latex innig vermischt wurden durch Mitreißen des Latexstroms mit niedriger Geschwindigkeit in den Hochgeschwindigkeitsstrahl der destabilisierten Silicaaufschämmung. Während des Mitreißverfahrens wurde das Silica innig in den Latex verteilt und das Gemisch koagulierte zu einer festen Phase, die 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% Wasser enthielt. Als Ergebnis wurde am Ausgang der Reaktionszone (15) eine Strömung einer festen, Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in wummartiger oder seilartiger Form erhalten. Das Komposit war elastisch und konnte auf 130% der ursprünglichen Länge gestreckt werden, ohne zu brechen. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass das Elastomerkomposit 58 phr Silica enthielt.

Beispiel 3-B:

[0127] Erstes Fluid: Eine destabilisierte wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica mit 6,2 Gew.-% Essigsäure wurde gemäß dem oben beschriebenen Verfahren B hergestellt. Das Zeta-Potential der Aufschämmung betrug -14 mV, was anzeigt, dass die Aufschämmung durch die Säure signifikant destabilisiert wurde. Die destabilisierte Silicaaufschämmung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlass (3) gepumpt.

[0128] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) zugeführt.

[0129] Drittes Fluid: Entionisiertes Wasser wurde auch durch den dritten Einlass (14) mit einer Volumenstromrate von 60 l/h und einer Geschwindigkeit von 1,0 m/s in die Reaktionszone injiziert.

[0130] Die drei Fluide trafen sich und trafen aufeinander in der Reaktionszone.

[0131] Ergebnisse: In der Reaktionszone fand eine Inversion von flüssiger zu fester Phase statt, und aus dem Auslass der Reaktionszone wurde eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in einer seil- oder wummartigen Form erhalten. Eine signifikante Menge an trüber Flüssigkeit, die Silica und / oder Latex enthielt, strömte aus dem Ausgang (7) mit der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase enthielt etwa 70 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Komposit. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass das Elastomerkomposit 44 phr Silica enthielt. Somit hatte die Zugabe von Wasser durch den dritten Einlass einen negativen Einfluss auf das Verfahren, was zu einem Produkt mit einem niedrigeren Silicagehalt (44 phr im Gegensatz zu 58 phr in Beispiel 3-A) und einem signifikanten Abfallprodukt führte.

Beispiel 3-C:

[0132] Erstes Fluid: Eine 10 gewichtsprozentige wässrige Essigsäurelösung ohne Silica wurde hergestellt. Eine kontinuierliche Beschickung des Säurefluids wurde unter Verwendung einer Peristaltikpumpe mit einer Volumenstromrate von 60 l/h durch den dritten Einlass (14) in die Reaktionszone mit einer Geschwindigkeit von 1,0 m/s zum Zeitpunkt des Eintritts in die Reaktionszone gepumpt.

[0133] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) mittels einer peristaltischen Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 1,8 m/s und einer Volumenstromrate von 106 l/h zugeführt.

[0134] Die zwei Fluide trafen sich und trafen aufeinander in der Reaktionszone.

[0135] Ergebnisse: Eine feste wormartige, klebrige Kautschukphase wurde gebildet. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass die feste Kautschukphase kein Silica enthielt.

Beispiel 3-D (Vergleich):

[0136] Erstes Fluid: Eine wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica ohne Essigsäure wurde gemäß dem oben beschriebenen Verfahren B hergestellt. Die Silicaaufschämmung wurde unter Druck kontinuierlich in den ersten Einlass (3) mit einer Volumenstromrate von 60 l/h und mit einer Geschwindigkeit von 80 m/s am Eintrittspunkt in die Reaktionszone gepumpt. Das Zeta-Potential der Aufschämmung betrug -32 mV, was anzeigt, dass Silica in der Aufschämmung stabil dispergiert war. Daher wurde in diesem Beispiel 3-D die Silicaaufschämmung durch Zugabe von Säure zu der Aufschämmung vor dem Auftreffen auf die Latexflüssigkeit nicht destabilisiert.

[0137] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) mittels einer peristaltischen Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 1,8 m/s und einer Volumenstromrate von 106 l/h zugeführt.

[0138] Drittes Fluid: Nach einer Anfangsperiode eines kontinuierlichen Stroms des ersten und des zweiten Fluids wurde eine 10 gewichtsprozentige wässrige Essigsäurelösung durch den dritten Einlass (14) in die Reaktionszone mit einer Volumenstromrate, die von 0 l/h auf 60 l/h anstieg, und einer Geschwindigkeit, die von 0 m/s auf 1,0 m/s anstieg, injiziert. Alle drei Fluide trafen aufeinander und mischten sich in der Reaktionszone.

[0139] Ergebnisse: Anfangs bildete sich vor der Injektion von Säure keine Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase und nur trübe Flüssigkeit trat aus dem Reaktionszonenausgang (15) aus. Nach der Injektion von Säure in die Reaktionszone (13) begann sich eine wormartige, halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu bilden, wenn der Essigsäurestrom durch den dritten Einlass von 0 l/h auf 60 l/h erhöht wurde. Die Materialien, die aus dem Ausgang strömten, enthielten noch eine signifikante Menge an trüber Flüssigkeit, was auf eine signifikante Menge an Abfall hinwies. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die in diesem Versuchslauf gebildet wurde, nur 25 phr Silica enthielt. Basierend auf den gewählten Herstellungsbedingungen und der Menge an verwendetem Silica, hätte, wenn das Silica im Wesentlichen in die Silica-haltige Kautschukphase wie in Beispiel 3-A eingebaut worden wäre, das Silica eine Silica-haltige Kautschukphase ergeben, die mehr als 50 phr Silica enthält.

[0140] Diese Experimente zeigen, dass die Silicaaufschämmung vor dem anfänglichen Aufprall auf den Elastomerlatex destabilisiert werden muss, um die gewünschte Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu erhalten. Beispiel 3-A erreichte, was als effizientes Einfangen des Silicas in der festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase angesehen wurde, wohingegen Beispiel 3-D ein Vergleichsverfahren unter Verwendung einer anfänglich stabilen Silicaaufschämmung veranschaulicht und weniger als die Hälfte der Wirksamkeit von Beispiel 3-A zeigt, das eine anfänglich destabilisierte Silicaaufschämmung verwendet. Die Beobachtung einer trüben Flüssigkeit, die aus dem Austrittsbereich der Reaktionszone austritt, zeigt ein unzureichendes Mischen des Silicas mit dem Latex und einen geringeren Anteil an Silica, das in der kontinuierlichen Kautschukphase eingeschlossen ist. Es wird angenommen, dass in den Vergleichsverfahren 3B und 3D die Destabilisierung von Fluiden während des Mischens unzureichend war. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass ein schlechtes Einfangen von Silica auftritt, wenn zusätzliches Fluid zugegeben wird, während das erste Fluid und das zweite Fluid miteinander vermischt werden, und solche Verfahrensbedingungen erzeugen unerwünschte Mengen an Abfall.

Beispiel 4.

[0141] In diesen Beispielen wurde das Verfahren gemäß verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in der in **Fig. 1** (entweder (a) oder (b)) gezeigten Vorrichtung unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, wie in Tabelle 4 beschrieben, wobei entweder das oben beschriebene Verfahren A oder Verfahren B verwendet wurde. Die Betriebsbedingungen wurden so gewählt, dass eine feste oder halbfeste, Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mit den in Tabelle 4 angegebenen Verhältnissen von Silica zu Kautschuk erhalten wurde.

Tabelle 4

Bei-spiel	Verfahren A/B	Silica ^a -Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Latex Typ	Kautschuk Gehalt in Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew % NH ₃ (Gew.-%)	Salz Typ	Salz-Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Zeta-Potential (Est.) ^b (mV)
4-1	A	20	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1,0	-12,2
4-2	B	25	Konz.	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,75	-13,9
4-3	B	25	Feld	33	0,60	N/A	0,00	-10,5
4-4	A	18,5	Konz.	31	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,75	-14,1
4-5	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,39	-18,4
4-6	B	20	Konz.	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	1	-1,8
4-7	A	20,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1	-12,2
4-8	A	10,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	0,5	-17,1
4-9	A	10,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	0,5	-17,1
4-10	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1	-12,2
4-11	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1	-12,2
4-12	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1,3	-10,6
4-13	A	10,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	0,65	-15,4
4-14	A	10,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	0,65	-15,4
4-15	A	20,0	Konz.	31,9	0,53	N/A	0	-15,1
4-16	A	10,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	0,55	-6,6
4-17	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
4-18	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
4-19	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
4-20	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
4-21	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
4-22	A	16,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1	-1,8
4-23	B	25	Konz.	31	0,27	CaCl ₂	0,60	-12,8
4-24	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-10,6
4-25	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-10,4
4-26	A	19,6	Feld	32,8	0,66	Ca(NO ₃) ₂	0,90	-12,9
4-27	A	19,6	Feld	32,8	0,66	Ca(NO ₃) ₂	0,90	-12,9
4-28	B	25	Konz.	30,5	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,75	-13,9
4-29	B	25	Feld	33,0	0,60	N/A	0,00	-9,8
4-30	B	25	Konz.	31,0	0,27	CaCl ₂	1,50	-6,9
4-31	B	25	Feld	33,0	0,60	N/A	0,00	-7,7
4-32	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0,00	-10,6
4-33	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0,00	-10,4
4-34	B	25	Konz.	31,0	0,27	CaCl ₂	1,00	-9,5
4-35	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,22	-22,0
4-36	B	25	Konz.	31	0,60	N/A	0,00	-13,7

Bei-spiel	Verfahren A/B	Silica ^a -Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Latex Typ	Kautschuk Gehalt in Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew % NH ₃ (Gew.-%)	Salz Typ	Salz-Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Zeta-Potential (Est.) ^b (mV)
4-37	B	25	Konz.	31,0	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,52	-12,8
4-38	A	15,0	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-11,3
4-39	A	16,5	Konz.	30,6	0,68	N/A	0,00	-16,5
4-40	B	25	Konz.	30,9	0,30	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,04	-5,0
4-41	B	15	Konz.	30,5	0,27	N/A	0,00	-20,0
4-42	B	25	Konz.	30,5	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,59	-3,0
4-43	B	25	Konz.	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	1,00	-12,1
N / A = nicht anwendbar								

a. Die Beispiele 4-6 und 4-22 verwendeten Agilon 454-Silica (mit Silanhaftvermittlern behandeltes gefälltes Silica, erhalten von PPG Industries Inc.). Die Beispiele 4-24 und 4-32 verwendeten Zeosil® 175GR Silica (herkömmliches gefälltes Silica, erhalten von Solvay S.A.). Die Beispiele 4-25 und 4-33 verwendeten Zeosil® Premium 200MP Silica (HDS mit einer großen Oberfläche von 200 m²/g, bezogen von Solvay S.A.). Beispiel 4-41 verwendete Hi-Sil ® 243LD Silica (erhalten von PPG Industries Inc. und Beispiel 4-42 verwendete Agilon 400 Silica (erhalten von PPG Industries Inc.). Alle anderen Beispiele verwendeten ZEOSIL® Z1 165 MP gefälltes Silica. Beispiel 4-38 enthielt 1,5 Gew.-% (bezogen auf das gesamte Aufschlämmungsgewicht) N134-Ruß (Cabot Corporation) in der Silicaaufschämmung.

b. Zeta-Potential-Werte wurden durch Interpolation von experimentell bestimmten Kurven der Zeta-Potential-Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes oder der Säure der Aufschämmungen der gleichen Silica-Sorte geschätzt.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bei-spiel	Säure Typ	Säure Gew% in Aufschl. (Gew%)	Säure/NH ₃ molares Verh.	Ein-lassdü-sen-geschw. ^c (m/s)	Tats. Silica Bela-dung (phr)	Aufschl. Strömungsrate ^d (l/h)	Latex Strömungsrate ^d (l/h)	Strö-mungs-verhältn. Aufschl. / Latex (v/v)
4-1	N/A	0	0,00	49	38,4	540	703	0,77
4-2	N/A	0	0,00	75	86,3	60	59	1,01
4-3	Ameisen-	2,5	1,45	11	69	60	76	0,79
4-4	N/A	0	0	50	26	788	1541	0,51
4-5	N/A	0	0	47	45,6	827	1112	0,74
4-6	N/A	0	0,00	76	49,2	60	56	0,94
4-7	N/A	0	0,00	75	54,8	828	593	1,40
4-8	N/A	0	0,00	78	29,5	950	805	1,18
4-9	N/A	0	0,00	78	63,6	950	379	2,51
4-10	N/A	0	0,00	76	45,4	738	794	0,93
4-11	N/A	0	0,00	76	76,9	738	491	1,50
4-12	N/A	0	0,00	76	38,2	738	938	0,79
4-13	N/A	0	0,00	78	52	950	484	1,96
4-14	N/A	0	0,00	78	77,8	950	300	3,17

Bei- spiel	Säure Typ	Säure Gew% in Aufschl. (Gew%)	Säure/NH ₃ molares Verh.	Ein- lassdü- sen- geschw. ^c (m/s)	Tats. Silica Belad- ung (phr)	Aufschl. Strömungs- rate ^d (l/h)	Latex Strömu- ngsrate ^d (l/h)	Strö- mungs- verhältn. Aufschl. / Latex (v/v)
4-15	Essig-	4,70	4,01	75	25,4	828	593	1,40
4-16	Essig-	2,35	3,21	78	18,1	950	403	2,36
4-17	Essig-	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14
4-18	Essig-	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43
4-19	Essig-	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14
4-20	Essig-	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86
4-21	Essig-	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64
4-22	N/A	0	0,00	117	46,6	966	773	1,25
4-23	N/A	0	0,00	75	50,4	60	68	0,88
4-24	Ameisen-	2,5	2,93	6475	60	5160	81	0,74
4-25	Ameisen-	2,6	2,34	75	47	60	103	0,58
4-26	N/A	0	0,00	103	110	1639	827	1,98
4-27	N/A	0	0,00	119	175	1902	648	2,94
4-28	N/A	0	0,00	75	86,3	60	59	1,01
4-29	Ameisen-	3,2	1,45	21	97	60	97	0,62
4-30	N/A	0	0	19	138	60	43	1,38
4-31	Ameisen-	7,1	1,45	29	27	60	214	0,28
4-32	Ameisen-	2,5	4,19	75	ND	60	57	1,06
4-33	Ameisen-	2,6	4,26	75	ND	60	57	1,06
4-34	N/A	0	0,00	19	122	60	37	1,63
4-35	N/A	0	0,00	87	ND	1090	932	1,17
4-36	Essig-	6,2	1,82	64	58	60	114	0,53
4-37	Ameisen-	0,9	1,47	29	ND	60	57	1,06
4-38	Ameisen-	2,0	1,59	41	44	800	626	1,28
4-39	Essig-	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08
4-40	N/A	0	0,00	29	ND	60	88	0,68
4-41	Essig-	1,8	4,11	77	29	60	30	2,02
4-42	N/A	0	0	75	70,9	60	58	1,04
4-43	N/A	0	0	75	ND	60	142	0,42

ND = nicht bestimmt, N / A = nicht anwendbar.

c. Die Einlassdüsengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Silicaaufschämmung, wenn sie vor dem Inkontaktbringen mit dem Latex durch eine Düse (3a) am ersten Einlass (3) zur Reaktionszone (13) hindurchgeht.

d. Die Strömungsraten von Aufschämmung und Latex sind die Volumenstromraten in l/Stunde der Silicaaufschämmung bzw. des Latexfluids, wenn sie der Reaktionszone zugeführt werden.

[0142] In allen Beispielen mit Ausnahme der Beispiele 4-13 und 4-14 ergaben die gewählten Betriebsbedingungen eine feste Silica-haltige, kontinuierliche Kautschukphase in ungefähr zylindrischer Form. Das Produkt

enthielt eine größere Menge Wasser, war elastisch und komprimierbar und verdrängte Wasser und zurückgehaltenen Feststoffgehalt, wenn es manuell komprimiert wurde. Das feste Material konnte gedehnt werden, zum Beispiel konnte das Material von Beispiel 4-17 auf 130-150% seiner ursprünglichen Länge gestreckt oder verlängert werden, ohne zu brechen. Es wurde beobachtet, dass Silicateilchen gleichmäßig in einer kontinuierlichen Kautschukphase verteilt waren, und dieses Produkt war im Wesentlichen frei von freien Silicateilchen und größeren Silicakörnern, sowohl auf äußerem als auch auf inneren Oberflächen. In einigen der Beispiele (4-13 und 4-14) ergaben die ausgewählten Betriebsbedingungen ein halbfestes Produkt mit einer pastartigen Konsistenz, umfassend eine halbfeste, Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase. Bei visueller Untersuchung wurden Silicateilchen beobachtet, die innerhalb der Kautschukphase eingeschlossen und gleichmäßig verteilt waren. Das halbfeste Material verdrängte Wasser und den zurückgehaltenen Feststoffgehalt bei der weiteren Verarbeitung in einem oder mehreren nachfolgenden Arbeitsgängen, die ausgewählt wurden, um das pastenartige Material zu einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu entwickeln. Für die Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase musste nicht nur das Silica destabilisiert werden (z. B. durch vorherige Behandlung mit Säuren und / oder Salzen), sondern es mussten auch die Volumenstromraten der destabilisierten Silicaaufschlammung relativ zu dem Latex eingestellt werden, und zwar nicht nur, um ein gewünschtes Silica / Kautschuk-Verhältnis (phr) in dem Elastomerkomposit zu erreichen, sondern auch, um den Grad der Aufschlammungsdestabilisierung mit der Mischungsrate von Aufschlammung und Latex und der Koagulationsrate von Latexkautschukteilchen abzustimmen. Durch solche Einstellungen wurde, als die Silicaaufschlammung den Latex mitriß und die Silicateilchen innig in dem Kautschuk verteilt, der Kautschuk in dem Latex eine feste oder halbfeste kontinuierliche Phase, alles innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde nach dem Vereinigen der Fluide in dem begrenzten Volumen der Reaktionszone.

[0143] Somit bildete das Verfahren einzigartige Silica-Elastomer-Komposite mittels eines kontinuierlichen Fluidaufprallschritts, der mit ausreichender Geschwindigkeit, ausgewählten Fluidkonzentrationen und -volumina und eingestellten Fluidströmungsraten durchgeführt wurde, um das feine teilchenförmige Silica innerhalb des Latex gleichmäßig und innig zu verteilen und parallel dazu, wenn eine solche Verteilung auftritt, eine Inversion von flüssiger zu fester Phase des Kautschuks zu verursachen.

Vergleichsbeispiel 5.

[0144] In diesen Vergleichsbeispielen wurden die gleichen grundlegenden Schritte und Vorrichtungen wie für Beispiel 4 beschrieben verwendet, aber die Kombination der Verfahrensbedingungen, die für jedes der Vergleichsbeispiele in Tabelle 5 ausgewählt wurden, ergab keine feste oder halbfeste kontinuierliche Kautschukphase und ein Silica-Elastomer-Komposit konnte nicht hergestellt werden. Die nachstehende Tabelle 5 gibt die Konzentration von Silica in der Aufschlammung und gegebenenfalls die Konzentration von Essigsäure oder Calciumnitrat und andere Einzelheiten dieser Beispiele an.

Tabelle 5

Ver-gleichsbeispiel	Verfahren A/B	Silica-Konz. in Aufschl. (Gew. %)	Latex Typ	Kautschuk Gehalt des Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew% NH ₃ (Gew.-%)	Salz Typ	Salz Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Essig-säure Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Säure/N-H ₃ molares Verhältn.
5-1	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,22	N/A	0
5-2	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,48	N/A	0
5-3	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1	N/A	0
5-4	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1,3	N/A	0
5-5	A	10,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	0,65	N/A	0
5-6	A	20,0	Konz.	31,9	0,53	N/A	0	4,70	0,66
5-7	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	2,80	0,98
5-8	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	0	0,00

Ver-gleichsbeispiel	Verfahren A/B	Silica-Konz. in Aufschl. (Gew. %)	Latex Typ	Kautschuk Gehalt des Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew% NH ₃ (Gew.-%)	Salz Typ	Salz Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Essig-säure Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Säure/NH ₃ molares Verhältn.
5-9	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	N/A	0	0	0,00
5-10	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	N/A	0	0	0,00
5-11	B	20	Konz.	30,5	0,27	N/A	0	0	0,00
5-12	A	16,0	Konz.	31,9	0,53	N/A	0	0	0,00

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Ver-gleichsbeispiel	Zeta-Potential (Est.) ^a (mV)	Einlassdüsengeschwindigkeit ^b (m/s)	Silica/ Kautschuk Verhältnis (phr)	Aufschlammung Strömungsrate ^c (l/h)	Latex Strömungsrate ^c (l/h)	Strömungsverhältnis Aufschlammung / Latex (v/v)
5-1	-22,0	65	50	818	1118	0,73
5-2	-17,0	50	30	792	1807	0,44
5-3	-12,2	76	40	738	1289	0,57
5-4	-10,6	76	40	738	1289	0,57
5-5	-15,4	78	60	950	524	1,81
5-6	-15,1	76	20	630	2255	0,28
5-7	-17,6	76	25	630	1761	0,36
5-8	-32,0	75	50	60	114	0,53
5-9	-37	82	30	792	1807	0,44
5-10	-37	85	50	818	1118	0,73
5-11	-4,8	76	70	60	64	0,94
5-12	-7,9	67	50	552	619	0,89

N / A = nicht anwendbar.

a. Zeta-Potential-Werte wurden durch Interpolation von experimentell bestimmten Kurven der Zeta-Potential-Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes oder der Säure der Aufschlammungen der gleichen Silica-Sorte geschätzt.

b. Die Einlassdüsengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Silicaaufschlammung, wenn sie durch eine Düse (3a) am ersten Einlass (3) zur Reaktionszone vor dem Inkontaktbringen mit dem Latex hindurchgeht.

c. Die Strömungsraten von Aufschlammung und Latex sind die Volumenstromraten in l / Stunde der Silicaaufschlammung bzw. des Latexfluids, wenn sie der Reaktionszone zugeführt werden.

d. In den Beispielen 5 bis 11 und 5 bis 12 wurde Agilon 454 Silica verwendet.

[0145] Vergleichsbeispiele 5-8, 5-9 und 5-10 zeigen, dass ohne Vordestabilisierung von Silica in der Aufschlammung keine Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase hergestellt wurde, selbst wenn die verbleibenden Verfahrensschritte gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wurden. Die Vergleichsbeispiele 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6 und 5-7 zeigen, dass selbst bei vorhergehender Destabilisierung von Silica in der Aufschlammung (Zeta-Potential von Silica unter 25 mV) eine Silica-haltige kontinuierli-

che Kautschukphase nicht mit der Kombination von relativen Volumenstromraten und dem Grad der Verdünnung des Destabilisierungsmittels (z. B. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oder Essigsäure) in der Reaktionszone hergestellt werden konnte, wenn die Fluide gemischt wurden. Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass eine so geringe Konzentration des Destabilisierungsmittels in der Mischung aus Aufschämmung und Latex in der Reaktionszone die Koagulationsrate von Latexkautschukteilchen verringern kann, so dass keine kontinuierliche Kautschukphase in der kurzen Verweilzeit in der Reaktionszone gebildet werden kann. In dem Vergleichsbeispiel 5-1 wurde mit 18,5 Gew.-% destabilisierter Silicaaufschämmung und 30,6 Gew.-% DRC-Latexkonzentrat ein relatives Strömungsverhältnis von destabilisierter Aufschämmung zu Latex auf 0,73 (V / V) eingestellt, um ein Verhältnis von Silica zu Kautschuk von 50 phr in die Reaktionszone zu liefern. Es wird angenommen, dass Latexkautschukteilchen nicht innerhalb der 0,48 Sekunden Verweilzeit des Gemisches in der Reaktionszone bei einem solchen relativ niedrigen Volumenstromverhältnis von destabilisierter Aufschämmung zu Latex koagulierten, wodurch die ursprüngliche Konzentration von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ von 14,8 mM in der destabilisierten Silicaaufschämmung in der Reaktionszone um 58% auf 6,2 mM verdünnt wurde. Daher war es unter diesen Bedingungen nicht möglich, eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die 50 phr Silica enthielt, herzustellen. Wenn jedoch eine höhere Salzkonzentration (z. B. 0,5 Gew.-% für Erfindungsbeispiel 4-8 gegenüber 0,22 Gew.-% für Vergleichsbeispiel 5-1) verwendet wurde (Zeta-Potential von -17,1 mV gegenüber -22 mV) und das Volumenstromverhältnis von Aufschämmung zu Latex auf 0,73 eingestellt wurde, um 50 phr Silica-haltigen Kautschuk zu erzeugen, wurde ein geeignetes Produkt hergestellt. Vergleichsbeispiel 5-3 zeigt, dass eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase bei Einstellungen von 40 phr Silica und einem Volumenstromverhältnis von destabilisierter Aufschämmung zu Feldlatex von 0,57 (V / V) nicht hergestellt werden konnte, während solche Produkte hergestellt wurden, wenn das Strömungsverhältnis 0,93 und 1,50 betrug, wodurch ein Elastomerkomposit mit 45,4 phr bzw. 76,9 phr Silica gebildet wurde (Erfindungsbeispiele 4-10 und 4-11). Die höheren Volumenstromverhältnisse von Aufschämmung zu Latex in den Erfindungsbeispielen 4-10 und 4-11 führten zu einer geringeren Verdünnung des Salzes in der Reaktionszone als im Vergleichsbeispiel 5-3, wodurch eine feste Silica-haltige, kontinuierliche Kautschuk-Phase erzeugt wurde.

[0146] Die Salzkonzentration in der 18,5%igen destabilisierten Silicaaufschämmung des Vergleichsbeispiels 5-2 betrug 0,48% mit einem Zeta-Potential von -17 mV, was einen Grad der Destabilisierung anzeigt, der denen der Erfindungsbeispiele 4-4 (-14,1 mV) und 4-5 (-18,4 mV) entspricht, jedoch wurde bei einer Produktionseinstellung von 30 phr Silicagehalt mit Latexkonzentrat bei dem für das Vergleichsbeispiel 5-2 gewählten relativ niedrigen Strömungsverhältnis keine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase gebildet. Ohne sich auf irgendeine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass eine zu starke Verdünnung von Salz und / oder destabilisierter Silicaaufschämmung durch das Latexkonzentrat in der Reaktionszone in dem Vergleichsbeispiel 5-2 die Koagulationsrate der Kautschuklatexteilchen in der Reaktionszone so stark verringerte, dass sich in der Verweilzeit von 0,36 Sekunden innerhalb der Reaktionszone keine kohärente kontinuierliche Kautschukphase bilden würde.

[0147] Beim Mischen von Feldlatex mit einer 10 Gew.-% Silicaaufschämmung, die durch 0,65% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Zeta-Potential bei -15,4 mV) destabilisiert wurde, ergab das Vergleichsbeispiel 5-5 keine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase bei einem Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis von 60 phr und Volumenstromverhältnis von Aufschämmung zu Latex von 0,57. Diese Bedingungen lieferten nicht genügend Salz und / oder destabilisierte Aufschämmung zur Reaktionszone für eine schnelle Koagulation der Kautschuklatexteilchen innerhalb der Reaktionszone. Im Allgemeinen war entweder der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung und / oder das zum Koagulieren des Latexkonzentrats angemessene Aufschämmung-zu-Latex-Strömungsverhältnis nicht ausreichend, um Feldlatex zu koagulieren.

[0148] Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn Säure verwendet wurde, um die Silicaaufschämmung der Vergleichsbeispiele 5-6 und 5-7 bzw. des Erfindungsbeispiels 4-17 zu destabilisieren. Wenn Säure als einziges Mittel verwendet wurde, um die Silicaaufschämmung zu destabilisieren, gab es ein bevorzugtes Schwellenwert-Molverhältnis von Säure zu Ammoniak in der Mischung der Aufschämmung und des Latex in der Reaktionszone, unterhalb dessen sich eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in der Reaktionszone nicht bilden würde. In diesen Experimenten war das gewünschte Schwellenwert-Molverhältnis von Säure zu Ammoniak immer höher als 1,0, mit dem Ergebnis, dass der pH-Wert des aus der Reaktionszone austretenden Produkts sauer war. Im Fall der Vergleichsbeispiele 5-6 und 5-7 wurden für Einstellungen des Silica-zu-Kautschuk-Verhältnisses von 20 phr und 25 phr relativ niedrige Volumenstromverhältnisse von Aufschämmung zu Latex von 0,28 bzw. 0,36 verwendet. Bei diesen niedrigen Strömungsverhältnissen war die saure Aufschämmung nicht ausreichend sauer, um das Ammoniak im Latex zu neutralisieren. Die Säure-/Ammoniak-Molverhältnisse für die Vergleichsbeispiele 5-6 und 5-7 betragen 0,66 bzw. 0,98. In beiden Fällen sprühte nur trübe Flüssigkeit aus der Reaktionszone. Im Gegensatz dazu wurde

für das Erfindungsbeispiel 4-17 ein höheres Aufschlämung/Latex-Volumenstromverhältnis von 1,14 verwendet, um eine Silicabeladung von 54,8 phr zu erzielen, indem ausreichend Säure aus der Aufschlämung in die Reaktionszone zur Neutralisierung von Ammoniak aus Latex zugeführt wurde. Das Säure/Ammoniak-Molverhältnis in der Reaktionszone für die Erfindungsbeispiele 4-17 betrug 3,14, und eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase wurde als ein elastisches wurmähnliches Material hergestellt, das die Reaktionszone verließ. Dieses Material konnte auf 130-150% seiner ursprünglichen Länge gestreckt werden, ohne zu brechen.

Beispiel 6.

[0149] Um die Prozessvariablen zu erforschen, die die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase ermöglichen, wurde eine Reihe von Experimenten unter verschiedenen Kombinationen von Prozessvariablen durchgeführt, einschließlich, aber nicht beschränkt auf die Konzentration von Silica in der destabilisierten Aufschlämung, die Konzentration von Säure oder Salzen in der destabilisierten Aufschlämung, die Arten von Latex (z. B. Feldlatex und Latexkonzentrat), die Konzentration von Ammoniak in Latex, die Latexmengen, die Strömungsraten von destabilisierter Aufschlämung und Latex, die Geschwindigkeiten von destabilisierter Aufschlämung und Latex in der Reaktionszone, und die Säure- oder Salzkonzentrationen in der Reaktionszone. Diese Versuchsreihe wurde gemäß Verfahren A durchgeführt und Calciumnitrat wurde als das Salz verwendet. Die Feststoffgehalte der Fluide und die Einlassdüsen-Geschwindigkeiten für die Experimente sind in den Tabellen 6 und 7 für ein Latexkonzentrat bzw. Feldlatex aufgelistet. Bei einem niedrigen Volumenstromverhältnis von Aufschlämung zu Latex (d. h. niedrigem Verhältnis von Silica zu Kautschuk in der Reaktionszone) wurden die destabilisierte Aufschlämung und das Salz durch den Latex verdünnt, und es wurde keine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase gebildet. Die Einstellung für das Verhältnis von Silica zu Kautschuk wurde dann allmählich erhöht, indem das Volumenstromverhältnis von Aufschlämung zu Latex erhöht wurde, bis eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase beobachtet wurde, die die Reaktionszone verließ. In den Tabellen 6 und 7 zeigt die „zur Reaktionszone gelieferte Silicabeladung“ das niedrigste Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis, bei dem eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase hergestellt wurde. Die minimale Salzkonzentration in der Reaktionszone (einschließlich destabilisierter Aufschlämung und des Latex) zur Bildung von fester oder halbfester Silica-haltiger, kontinuierlicher Kautschukphase wurde für jeden Satz von Versuchsbedingungen berechnet (z. B. Silikakonzentration in Aufschlämung, Salzkonzentration in Aufschlämung, Geschwindigkeit der Aufschlämung). Für die ersten sechs Beispiele, die in Tabelle 6 aufgelistet sind, war die Silikakonzentration in der destabilisierten Aufschlämung die gleiche, nämlich 18,5 Gew.-%, aber die Salzkonzentration in der destabilisierten Aufschlämung wurde variiert und der untere Schwellenwert der Silicabeladung für die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in jedem Beispiel wurde bestimmt, indem die Volumenstromrate des Latex erhöht wurde, bis das Koagulat gebildet war. Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, dass, wenn die Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämung von 0,22 Gew.-% auf 0,75 Gew.-% erhöht wurde, es möglich war, das Volumenstromverhältnis von Aufschlämung zu Latex zu reduzieren, um eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mit einem niedrigeren Verhältnis von Silica zu Kautschuk zu erhalten. Zum Beispiel verringerte sich durch die Erhöhung der Salzkonzentration von 0,22 Gew.-% auf 0,65 Gew.-% einer 18,5 Gew.-% Silicaaufschlämung die minimale Silicaphr-Einstellung zur Erzeugung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase von 80 phr Silica auf 35 phr Silica, wenn der relative Volumenstrom von Latex erhöht wurde, und das Verhältnis der Volumenstromraten von Aufschlämung zu Latex von 1,17 auf 0,51 verringert wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden für andere Silicaaufschlämungskonzentrationen beobachtet, und wenn Säure verwendet wurde, um die Silicaaufschlämung zu destabilisieren.

[0150] Tabelle 6. Schwellenwerte für die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase: phr Silicabeladung und Calciumnitratkonzentration unter verschiedenen Bedingungen, wenn destabilisierte Silicaaufschlämung mit 50% verdünntem Latexkonzentrat gemischt wurde (31 Gew.-% trockener Kautschukgehalt; 0,70 Gew.-% Ammoniakgehalt außer für die letzte Probe, für die der Ammoniakgehalt 0,53 Gew.-% betrug) unter Verwendung des Verfahrens A.

Tabelle 6

Silica-Konz. in Aufschl. (Gew.%)	Ca(NO ₃) ₂ in Aufschl. (Gew%)	[Ca ²⁺] in Aufschl. (mM)	Zeta-Potential (Est.) (mV)	Einlass-düsengeschw. (m/s) ^a	SilicaBela-dung einge-bracht in Reaktions-zone (phr)	Strömungs-verhältn. Aufschl. zu Latex (v/v)	[Ca ²⁺] Konz. in Reak-tionszone (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. Die Einlassdüsengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Silicaaufschlammung, wenn sie durch eine Düse (3a) am ersten Einlass (3) zur Reaktionszone vor dem Inkontaktbringen mit dem Latex hindurchgeht.

[0151] Tabelle 7. Schwellenwerte für die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase: phr-Silicabeladung und Calciumnitratkonzentration unter verschiedenen Bedingungen, wenn die Silicaaufschlammung mit dem Feldlatex unter Verwendung des Verfahrens A gemischt wurde

Tabelle 7

Silica Konz. in Aufschl. (Gew%)	Ca(NO ₃) ₂ in Aufschl. (wt %)	[Ca ²⁺] in Aufschl. (mM)	Zeta-Potential Aufschl. (mV)	Einlassdüsengeschw. (m/s) ^a	SilicaBela-dung unterer Schwellenwert (phr)	Verhältnis Aufschl. zu Latex (v/v)	[Ca ²⁺] Konz. in Reak-tionszone (mM)
10	0,65	41,7	-15,4	78	65	1,96	27,6
19,6	0,90	60,8	-12,9	71	65	0,95	29,6
20	1,0	67,7	-12,2	76	65	0,93	32,6
20	1,3	88,0	-10,6	76	50	0,72	36,7

a. Die Einlassdüsengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Silicaaufschlammung, wenn sie durch eine Düse (3a) am ersten Einlass (3) zur Reaktionszone vor dem Inkontaktbringen mit dem Latex hindurchgeht.

[0152] In einem Chargen-Modus-Koagulationsexperiment, das durch Mischen der Silicaaufschlammung mit Latex in einem Eimer unter Mischen mit relativ geringer Scherung durchgeführt wird, ist die minimale Menge des Salzes oder der Säure zum Koagulieren des Latex in der Mischung unabhängig von der ursprünglichen Konzentration des Salzes oder der Säure in der Silicaaufschlammung vor dem Mischen konstant. In Verfahren gemäß verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung nimmt jedoch die Schwellenwertkonzentration des Salzes in der Reaktionszone zur Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase mit Zunahme der Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlammung vor dem Mischen (d. h. dem Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlammung) zu. Zum Beispiel kann man in Tabelle 6 sehen, dass die Schwellenwertkonzentration von Ca(NO₃)₂ zum Koagulieren des Latexkonzentrats unabhängig von der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschlammung ist, aber stark von der ursprünglichen Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlammung abhängt. Wenn die Salzkon-

zentration von 14,8 mM auf 69,3 mM anstieg, stieg die Schwellenwertsalzkonzentration von 7,9 mM auf 23,0 mM. Zum Vergleich wurde eine Reihe von Chargenkoagulationsexperimenten in einem Eimer unter Röhren mit geringer Scherung durchgeführt, und es wurde festgestellt, dass die Schwellenwertkonzentration von Ca (NO₃)₂ zum Koagulieren des gleichen Latexkonzentrats bei 10,7 mM konstant war, unabhängig von sowohl der ursprünglichen Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämmung als auch der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung. Diese Ergebnisse unterstreichen die Wichtigkeit, den Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung, die Mischgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der Silicateilchenagglomeration und die Geschwindigkeit der Latexkoagulation unter hoher Scherung abzustimmen, um eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase effizient herzustellen.

[0153] Ebenso ist das Säure-Ammoniak-Schwellenwertverhältnis zur Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase gemäß Ausführungsformen der Erfindung keine Konstante, sondern nimmt mit dem Grad der Säuredestabilisierung der Silicaaufschlämmung zu.

[0154] Basierend auf den hierin beschriebenen Produktionsvariablen, wie der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschlämmung, der Geschwindigkeit des Latex, den relativen Strömungsraten der destabilisierten Silicaaufschlämmung und Latexfluiden, dem Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung, der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung, dem Trockenkautschukgehalt des Latex und der Ammoniakkonzentration des Latex (z. B. kann die Ammoniakkonzentration durch Durchperlen von Stickstoff durch den Latex oder auf der Oberseite der Flüssigkeitsoberfläche verringert werden), war es möglich, die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase über einen Bereich von gewünschten Silicabeladungen zu erhalten und/oder vorherzusagen. Somit kann das Verfahren der Erfindung über einen optimierten Bereich von Variablen betrieben werden.

Vergleichsbeispiel 7.

[0155] Die folgenden Vergleichsexperimente unter Verwendung eines mehrstufigen Chargenverfahrens wurden als Vergleich zu einem kontinuierlichen Verfahren gemäß Ausführungsformen der Erfindung durchgeführt.

[0156] In diesen Vergleichsbeispielen wurde eine Aufschlämmung von Silica unter Chargenmischungsbedingungen mit Elastomerlatex vereinigt, wobei entweder eine Silicaaufschlämmung, die gemahlen worden war (wie im Verfahren B oben), oder eine Silicaaufschlämmung, die ohne Vermahlen hergestellt wurde, jeweils bei zwei Aufschlämmungskonzentrationen: 25 Gew.-% bzw. 6 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschlämmung) verwendet wurde. Das in diesen Beispielen verwendete Silica war ZEOSIL® 1165 MP. Der in allen Experimenten verwendete Elastomerlatex war ein Latexkonzentrat mit hohem Ammoniakgehalt (60CX12021 von Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio), das mit entionisiertem Wasser um 50% (bezogen auf das Gewicht) verdünnt war.

Experiment 7-A: Chargen-Mischen mit gemahlener Silicaaufschlämmung.

[0157] Die oben hergestellte Silicaaufschlämmung wurde mit einer gewünschten Menge an entionisiertem Wasser in einem 18,9 L (5 Gallonen) Eimer gemischt, um die Ziel-Silicakonzentration der Aufschlämmung zu erreichen.

[0158] Für jeden nachstehend beschriebenen Lauf wurde die angegebene Menge an Silicaaufschlämmung aus dem Aufschlämmungslauftank genommen und fünfzehn Minuten mit der angegebenen Menge an Elastomerlatex in einem 18,9 L (5 Gallonen) Eimer unter Verwendung eines Überkopfrührers mit niedriger Scherung (Model # 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ) vermischt. Außer in Lauf 5 wurde anschließend Calciumchloridsalz zu der Mischung zugegeben und das Mischen fortgesetzt, bis die Koagulation vollständig zu sein schien. Wenn nicht anders angegeben, wurde das Salz als 20 Gew.-% Salzlösung in entionisiertem Wasser zugegeben. Die Menge an verwendetem Salz (Trockenmenge) ist nachstehend angegeben. Das „Ziel-phr-Silica“ spiegelt die Menge an Silica in phr wider, von der erwartet wird, dass sie in dem Kautschuk-Komposit basierend auf der Ausgangsmenge an verwendetem Silica vorliegt, unter der Annahme, dass das gesamte Silica in den gesamten Kautschuk eingearbeitet wurde. Die Läufe 1-4 wurden entwässert und gemäß den oben beschriebenen Verfahren B-Methoden getrocknet.

[0159] Lauf 1 - Ziel 55 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschlämmung.

[0160] Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

2,7 kg 25 Gew.-% Silicaaufschlammung, gemahlen
4,0 kg Latexkonzentrat 0,060 kg (äquivalente Trockenmenge) Salz in Lösung.

[0161] Beobachtungen: Nach dem Vervollständigen der Koagulation wurden große Stücke aus nassem Kautschuk-Komposit um das Mischblatt gebildet. Bei der Koagulation wurden jedoch nicht der gesamte Kautschuk und das gesamte Silica in das Koagulat eingearbeitet, da eine milchige Flüssigkeit in dem Mischbehälter zurückblieb und eine Schicht aus nassem Silica auf dem Boden des Eimers abgelagert wurde. Das getrocknete Koagulat wog etwa 0,5 kg, was viel weniger als die angestrebte Ausbeute von 1,9 kg war. Eine signifikante Menge an Silica erschien auf der Oberfläche des Kautschukprodukts, was auf eine schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschuk-Komposit hindeutet. Das Silica schien im Koagulat sehr schlecht mit Kautschuk gemischt zu sein, und nichtdispersierte Silicakörner wurden im gesamten Koagulat gefühlt und gesehen. Es wurde beobachtet, dass Silicateilchen von getrocknetem Koagulat abfielen. Wenn trockenes Kautschukprodukt unter Verwendung einer Schere geschnitten wurde, fielen Silicateilchen von der Schnittfläche ab. Nach dem Trocknen zeigte die TGA-Analyse des Kautschukprodukts an, dass Silicabeladungen im Durchschnitt etwa 44 phr betragen.

[0162] Lauf 2 - Ziel 70 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschlammung.

[0163] Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

3,1 kg 25 Gew.-% Silicaaufschlammung, gemahlen
3,6 kg Latexkonzentrat
0,060 kg Salz, trocken zugegeben.

[0164] Beobachtungen: Große Stücke nassen Kautschuks wurden um das Mischblatt gebildet und die Nach-Koagulationsflüssigkeit war trüb oder milchig. Eine Silicaschicht verblieb auf dem Boden des Eimers. Ungefähr 1 kg getrocknetes Koagulat wurde hergestellt. Ähnlich zu Lauf 1 wurde eine sehr schlechte Verteilung von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats beobachtet. Nach dem Trocknen zeigte die TGA-Analyse des Kautschukprodukts Silicabeladungen mit durchschnittlich etwa 53 phr.

[0165] Lauf 3 - Ziel 55 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-% Silicaaufschlammung.

[0166] Bedingungen (für ca. 2 kg getrocknetes Material):

2,6 kg 25 gew.-%ige Silicaaufschlammung, gemahlen
8,4 kg entionisiertes Wasser 4,0 kg Latexkonzentrat 0,090 kg Salz in Lösung. [0170] Beobachtungen: Nach Zugabe des Salzes wurde die gesamte Mischung aus Latex und Aufschlammung zu einem weichen Gel. Ungefähr 0,9 kg trockener Komposit wurde hergestellt. Ähnlich zu Lauf 1 wurde eine sehr schlechte Verteilung von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats beobachtet. Nach dem Trocknen betrug die Silicabeladung in dem Koagulat, gemessen mit TGA, etwa 45 phr.

[0167] Lauf 4 - Ziel 70 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-% Silicaaufschlammung.

[0168] Bedingungen (für ca. 2 kg getrocknetes Material): 3,1 kg 25 gew.-%ige Silicaaufschlammung, gemahlen 9,9 kg Wasser 3,7 kg Latexkonzentrat 0,10 kg Salz in Lösung.

[0169] Beobachtungen: Nach Zugabe des Salzes bildeten sich kleine Krümel in milchiger Flüssigkeit. Ein Sieb wurde verwendet, um die kleinen Krümel zu sammeln und zu verdichten. Ähnlich zu Lauf 1 wurde eine sehr schlechte Dispersion von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats beobachtet. Es wurde ungefähr 0,7 kg trockenes Kompositmaterial mit einer Silicabeladung in der Krume, gemessen durch TGA, von etwa 50 phr gesammelt.

[0170] Lauf 5 Ziel 55 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschlammung, destabilisiert mit 1 % CaCl_2 . Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material): 4,0 kg 25 Gew.-% Aufschlammung, die 1 % CaCl_2 enthält, gemahlen 2,7 kg Latexkonzentrat.

[0171] Beobachtungen: Der Latex wurde in einen 18,9 L (5-Gallonen)-Eimer mit einem Überkopfrührer mit niedriger Scherung gegeben. Die gemahlene 25%-ige destabilisierte Silicaaufschlammung, die 1 % CaCl₂ enthielt, wurde unter Röhren in den Eimer gegossen, und das Röhren wurde fortgesetzt, bis die Koagulation beendet war. Visuelle und taktile Beobachtungen des Kautschukstücks zeigten viele große Taschen (mm bis cm Größe) von Silicaaufschlammung innerhalb des Kautschukstücks und eine große Menge an Silicateilchen, die eingeschlossen waren, aber nicht innerhalb der festen Kautschukphase verteilt waren. Die durchschnittliche Silicabeladung in dem getrockneten Koagulat, gemessen durch TGA, betrug etwa 58 phr. Probezu-Probe-Variationen der Silicabeladungen waren größer als 10 phr.

[0172] Experiment 7-B: Chargenmischen unter Verwendung einer Silicaaufschlammung ohne Mahlen.

[0173] Zur Herstellung der Silicaaufschlammung ohne Mahlen wurde das Silica langsam zu Wasser zugegeben, wobei nur ein Überkopfrührer (Modell # 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ) verwendet wurde. Als das Silica vollständig dispergiert zu sein schien, wurde der Latex zugegeben und das flüssige Gemisch 20 Minuten gerührt. Die CaCl₂-Salzlösung wurde dann zu der flüssigen Mischung zugegeben und man ließ sie sich vermischen, bis die Koagulation vollständig zu sein schien. Die Proben wurden vor der TGA-Analyse in einem Ofen getrocknet.

[0174] Lauf 5B - Ziel 65 phr Silica-Kautschuk-Zusammensetzung unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschlammung. Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material): 3,0 kg 25 Gew.-% Silicaaufschlammung 3,8 kg Latexkonzentrat 0,06 kg Salz in Lösung.

[0175] Beobachtungen: Nach Zugabe des Salzes bildeten sich sehr große Stücke von Kautschukkoagulat um die Rührerschaufel herum. Nach der Koagulation setzte sich eine dicke Silicaschicht am Boden des Eimers ab. Das Kautschukstück fühlte sich sandig und schleimig an. Körner von Silica konnten auf der Oberfläche des Kautschukkoagulats gefühlt und gesehen werden, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat. Die Silicabeladung in dem Koagulat wurde unter Verwendung von TGA zu 25 phr bestimmt.

[0176] Lauf 6 - Ziel 80 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschlammung. Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

3,3 kg 25 Gew.-% Silicaaufschlammung 3,4 kg Latexkonzentrat 0,06 kg Salz in Lösung. **[0180]** Beobachtungen: Die Beladung mit Silica in dem Kautschuk wurde zu 35 phr bestimmt, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat.

[0177] Lauf 7 - Ziel 110 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-% Silicaaufschlammung. Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material, in zwei Chargen): 1,0 kg 25 Gew.-% Silicaaufschlammung

15,6 kg Wasser 3,0 kg Latexkonzentrat 0,120 kg Salz in Lösung. **[0182]** Beobachtungen: Im Eimer bildeten sich kleine Kautschukkrümel, und die Flüssigkeit, die nach der Koagulation zurückblieb, war größtenteils klar, mit einer Silicaschicht auf dem Boden des Eimers. Die TGA-Messung der Silicabeladung in dem Kautschukprodukt ergab durchschnittlich etwa 30 phr. Das Koagulat war elastisch, mit Silicakörnern auf der Oberfläche. Wenn es getrocknet wurde, konnte Silica leicht von der Oberfläche abgebürstet werden, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat.

[0178] Lauf 8 - Ziel 140 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-% Silicaaufschlammung. Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material, in zwei Chargen): 1,0 kg 25 Gew.-% Silicaaufschlammung 15,7 kg Wasser 2,4 kg Latexkonzentrat 0,110 kg Salz in Lösung.

[0179] Beobachtungen: Es bildeten sich kleine Kautschukkrümel in dem Eimer, und der Flüssigkeitsrest nach der Koagulation war größtenteils klar, mit einer Silicaschicht auf dem Boden des Eimers. Die TGA-Messung der Silicabeladung in dem Kautschukprodukt ergab durchschnittlich etwa 35 phr. Silicateilchen wurden auf der Oberfläche des Kautschukproduktes abgelagert, das beim Trocknen freigeübürstet werden konnte, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat.

[0180] Zusammenfassung der Beobachtungen. Verglichen mit dem kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung eines Elastomerkompositos, wie beispielsweise in den Beispielen 4 und 6, war das diskontinuierliche Latexmischverfahren von Beispiel 7 nicht in der Lage, die gewünschte Qualität oder Menge an Silicadisper-

sion in Kautschuk zu erreichen. Bei gemahlenen Silicaaufschlämmungen wurde beobachtet, dass die tatsächliche SilicaBeladung in Kautschukprodukten, die durch Chargenmischen hergestellt wurden, <55 phr betrug. Nach der Koagulation setzte sich eine signifikante Menge an Silica am Boden des Mischeimers ab und erschien auf der Oberfläche des Kautschukprodukts, was auf ein schlechtes Einfangen von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats hinwies. Mit Silicaaufschlämmungen, die nicht gemahlen worden waren, war die tatsächliche Silicabeladung in Kautschuk, der durch Chargen-Mischen hergestellt wurde, auf 30 phr bis 35 phr beschränkt. Nach der Koagulation setzte sich eine dicke Silicaschicht am Boden des Mischeimers ab, das Silica schien in dem Koagulat sehr schlecht mit Kautschuk vermischt zu sein, und nichtdispergierte Silicakörner wurden im gesamten Koagulat gefühlt und sichtbar. Im Vergleich zu Verfahren gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung führten Chargenmischverfahren zu einer schlechten Einlagerung und Verteilung von Silicateilchen innerhalb der Kautschukmatrix des Koagulats. In dem Produkt jedes dieser diskontinuierlichen Mischläufe wurden Silicateilchen beobachtet, die von getrocknetem Koagulat abfielen. Wenn ein trockener Kautschuk-Komposit mit einer Schere geschnitten wurde, fielen Silicateilchen von der Schnittfläche ab. Ein derartiger Verlust von Silicateilchen wurde bei der Untersuchung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, die durch Verfahren gemäß Ausführungsformen der Erfindung hergestellt wurden, nicht beobachtet.

[0181] Die vorliegende Erfindung umfasst die folgenden Aspekte / Ausführungsformen / Merkmale in beliebiger Reihenfolge und / oder in beliebiger Kombination:

Ein Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit, umfassend:

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, welches eine destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mit einer Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, welches einen Elastomerlatex umfasst;
- (b) Vereinigen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Elastomerkomposit mit einem Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr zu erhalten;
- (c) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das teilchenförmige Silica in dem Elastomerlatex zu verteilen, um einen Strom eines festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten, das eine kontinuierliche Phase aus Kautschuk mit dispergierten Silicateilchen umfasst.

[0182] Das Verfahren einer vorhergehenden oder folgenden Ausführungsform / Merkmal / Aspekt:

- wobei sich der Strom des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit in zwei Sekunden oder weniger nach dem Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms bildet, oder
- wobei sich der Strom des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit in 50 Millisekunden bis 1500 Millisekunden nach dem Vereinigen der ersten Fluidströmung und der zweiten Fluidströmung bildet, oder
- wobei das erste Fluid in Schritt (a) ferner mindestens ein Salz enthält, oder
- wobei das erste Fluid in Schritt (a) ferner mindestens eine Säure enthält, oder
- wobei der feste oder halbfeste Silica-Elastomer-Komposit eine diskontinuierliche Phase von 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser oder ein wässriges Fluid umfasst, oder
- wobei das Vereinigen in einer Reaktionszone mit einem Volumen von 10 cm³ bis 500 cm³ erfolgt, oder
- wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,4: 1 bis 3,2: 1 aufweisen, oder
- wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,2: 1 bis 2,8: 1 aufweisen, oder
- wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,4: 1 bis 3,2: 1 aufweisen und die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens ein Salz enthält, oder
- wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,2: 1 bis 2,8: 1 aufweisen, und die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure enthält, oder

- wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure umfasst und ein Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu der Base in dem zweiten Fluid mindestens 1,0 beträgt, oder
- wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure umfasst und ein Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu der Base in dem zweiten Fluid mindestens 1,1 beträgt, oder
- wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure umfasst und ein Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu der Base in dem zweiten Fluid mindestens 1,2 beträgt, oder
- wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure umfasst und ein Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu der Base in dem zweiten Fluid 1 bis 4,5 beträgt, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure umfasst und wobei der in dem zweiten Fluid vorhandene Elastomerlatex eine Ammoniakkonzentration von 0,3 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Elastomerlatex, aufweist, und das Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu Ammoniak in dem zweiten Fluid mindestens 1,0 bis 1,0 beträgt, oder
- wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit 25 phr bis 80 phr beträgt, oder
- wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit 40 phr bis 115 phr beträgt, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica umfasst, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica 10 Gew.-% bis 28 Gew.-% Silica umfasst, oder
- ferner das Rückgewinnen des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit bei Umgebungsdruck umfasst, oder
- wobei das erste Fluid, das die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica umfasst, eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV aufweist, oder
- wobei das erste Fluid, das die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica umfasst, eine Zeta-Potential-Magnitude von 28 mV oder weniger aufweist, oder
- wobei das erste Fluid, das die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica umfasst, eine Zeta-Potential-Magnitude von 29 mV bis 5 mV aufweist, oder
- wobei das erste Fluid, das die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica umfasst, eine Zeta-Potential-Magnitude von 20 mV bis 1 mV aufweist, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens ein Salz einschließt, wobei die Salzionenkonzentration in der destabilisierten Dispersion von 10 mM bis 160 mM beträgt, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens ein Salz enthält, wobei das Salz in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure einschließt, wobei die Säure in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von 0,8 Gew.-% bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, vorliegt, oder
- wobei die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mindestens eine Säure einschließt, wobei die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion von 200 mM bis 1000 mM beträgt, oder
- wobei Schritt (c) mit dem kontinuierlichen Strom des ersten Fluids mit einer Geschwindigkeit A und der kontinuierliche Strom des zweiten Fluids mit einer Geschwindigkeit B durchgeführt wird, und die Geschwindigkeit A mindestens 2 mal schneller ist als die Geschwindigkeit B, oder
- wobei die Stufe (c) in einer halbbegrenzten Reaktionszone durchgeführt wird und das erste Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, die ausreicht, um nach dem Vereinigen mit dem zweiten Fluid eine Kavitation in der Reaktionszone zu bewirken, oder

- wobei das zweite Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, die ausreicht, um eine turbulente Strömung zu erzeugen, oder
- wobei die Dispersion von teilchenförmigem Silica ein oberflächenmodifiziertes teilchenförmiges Silica mit hydrophoben Oberflächenresten umfasst, oder
- wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid ist, oder
- wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid und 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% teilchenförmiges Silica umfasst, oder
- wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid ist, das ferner mindestens ein Salz und mindestens eine Säure umfasst, oder
- wobei in dem Silica-Elastomer-Komposit Ruß in einer Menge von 10 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% enthalten ist, bezogen auf die gesamten Feststoffteilchen, die in dem Silica-Elastomer-Komposit vorhanden sind, oder
- wobei in dem Silica-Elastomer-Komposit Ruß in einer Menge von 10 Gew.-% oder weniger enthalten ist, bezogen auf die gesamten Feststoffteilchen, die in dem Silica-Elastomer-Komposit vorhanden sind, oder
- wobei das Verfahren ferner das Destabilisieren einer Dispersion von teilchenförmigem Silica durch Senken eines pH-Werts der Dispersion von teilchenförmigem Silica umfasst, um so die in Schritt (a) bereitgestellte destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica zu bilden, oder
- wobei das Verfahren ferner das Destabilisieren einer Dispersion von teilchenförmigem Silica durch Senken eines pH-Werts der Dispersion von teilchenförmigem Silica auf einen pH-Wert von 2 bis 4 umfasst, um die in Schritt (a) bereitgestellte destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica zu bilden, oder
- wobei das teilchenförmige Silica eine hydrophile Oberfläche aufweist oder wobei das teilchenförmige Silica ein hochdispergierbares Silica (HDS) ist, oder
- wobei die Säure mindestens eine organische Säure umfasst, oder
- wobei die Säure Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure oder Kombinationen davon umfasst, oder
- wobei die Säure eine C₁- bis C₄-Alkyl enthaltende Säure umfasst, oder
- wobei die Säure ein Molekulargewicht oder ein mittleres Molekulargewicht von weniger als 200 aufweist, oder
- wobei das Salz mindestens ein Alkalimetallsalz umfasst, oder
- wobei das Salz ein Calciumsalz, Magnesiumsalz oder Aluminiumsalz oder eine Kombination davon umfasst, oder
- wobei das Verfahren ferner umfasst, dass teilchenförmiges Silica einer mechanischen Verarbeitung unterzogen wird, um eine verringerte Teilchengröße zu erhalten, oder
- wobei die mechanische Verarbeitung Schleifen, Mahlen, Zerkleinern, Zerschlagen oder eine Fluidverarbeitung mit hoher Scherung oder Kombinationen davon umfasst, oder
- wobei das teilchenförmige Silica gefälltes Silica oder pyrogenes Silica oder kolloidales Silica oder eine beliebige Kombination davon ist, oder
- wobei das teilchenförmige Silica Silica mit einer BET-Oberfläche von 20 m²/g bis 450 m²/g ist, oder
- wobei der Elastomerlatex Naturkautschuklatex ist, oder
- wobei der Naturkautschuklatex in Form eines Feldlatex, Latexkonzentrats, entschlammten Latex, chemisch modifizierten Latex, enzymatisch modifizierten Latex oder einer beliebigen Kombination davon vorliegt, oder
- wobei der Naturkautschuklatex in Form eines epoxidierten Naturkautschuklatex vorliegt, oder
- wobei der Naturkautschuklatex in Form eines Latexkonzentrats vorliegt, oder

- ferner umfassend das Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit zusätzlichem Elastomer, um eine Elastomerkomposit-Mischung zu bilden. Ein Verfahren zum Herstellen einer Kautschukmischung, umfassend

(a) Durchführen des Verfahrens nach einer beliebigen vorhergehenden oder folgenden Ausführungsform / Merkmal / Aspekt, und

(b) Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten zur Bildung der Kautschukmischung, wobei die anderen Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel, Schwefel, ein anderes Polymer als einen Elastomerlatex, Katalysator, Extenderöl, Harz, Haftvermittler, einen oder mehrere zusätzliche Elastomerkomposit(e) oder verstärkenden Füllstoff oder irgendwelche Kombinationen davon umfassen.

[0183] Ein Verfahren zum Herstellen eines Kautschukartikels, ausgewählt aus Reifen, Formteilen, Halterungen, Auskleidungen, Förderern, Dichtungen oder Ummantelungen, umfassend (a) das Durchführen des Verfahrens irgendeiner vorhergehenden oder folgenden Ausführungsform / Merkmal / Aspekt, und

(b) das Compoundieren des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten zur Bildung einer Mischung, und

(c) das Vulkanisieren der Mischung, um den Kautschukartikel zu bilden.

[0184] Das Verfahren nach einer vorhergehenden oder folgenden Ausführungsform / Merkmal / Aspekt, das ferner das Durchführen eines oder mehrerer Nachbearbeitungsschritte nach der Gewinnung des Silica-Elastomer-Komposit umfasst.

[0185] Das Verfahren nach einer vorhergehenden oder folgenden Ausführungsform / Merkmal / Aspekt, wobei die Nachbearbeitungsschritte mindestens einen der folgenden Schritte umfassen:

- a) Entwässern des Silica-Elastomer-Komposit, um eine entwässerte Mischung zu erhalten;
- b) Mischen oder Compoundieren der entwässerten Mischung, um ein compoundiertes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- c) Mahlen des compoundierten Silica-Elastomer-Komposit, um ein gemahntes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten; d) Granulieren oder Vermischen des gemahnten Silica-Elastomer-Komposit;
- e) Pressen des Silica-Elastomer-Komposit zu Ballen nach dem Granulieren oder Vermischen, um ein zu Ballen gepresstes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- f) Extrudieren des Silica-Elastomer-Komposit; g) Kalandrieren des Silica-Elastomer-Komposit; und / oder h) gegebenenfalls Auseinanderbrechen des zu Ballen gepressten Silica-Elastomer-Komposit und Vermischen mit weiteren Komponenten.

[0186] Das Verfahren einer vorhergehenden oder folgenden Ausführungsform / Merkmal / Aspekt:

- wobei die Nachbearbeitungsschritte zumindest Mahlen des Silica-Elastomer-Komposit in einer Walzenmühle umfassen, oder

- wobei die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren des Silica-Elastomer-Komposit umfassen, um 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% der diskontinuierlichen wässrigen Fluidphase zu entfernen, oder

- wobei der Elastomerlatex mit mindestens einem destabilisierenden Mittel in Kontakt gebracht wird, wenn die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica mit dem Elastomerlatex vereinigt wird, oder

- ferner umfassend das Inkontaktbringen des Stroms aus festem oder halbfestem Silica-Elastomer-Komposit mit mindestens einem destabilisierenden Mittel, oder

- ferner umfassend den Schritt des Ausführens von einem oder mehreren der folgenden mit dem festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit:

- a) Überführen des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit in einen Haltetank oder -behälter;
- b) Erhitzen des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit, um den Wassergehalt zu verringern;
- c) Behandeln des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit in einem Säurebad;

- d) mechanisches Bearbeiten des festen oder halbfesten Silica-Elastomer-Komposit, um den Wassergehalt zu reduzieren, oder
 - wobei das Silica-Elastomer-Komposit ein halbfestes Silica-Elastomer-Komposit ist und das Verfahren ferner das Umwandeln des halbfesten Silica-Elastomer-Komposit in ein festes Silica-Elastomer-Komposit umfasst, oder
 - wobei das halbfeste Silica-Elastomer-Komposit durch Behandlung mit einem wässrigen Fluid, das mindestens eine Säure oder mindestens ein Salz oder eine Kombination aus mindestens einer Säure und mindestens einem Salz enthält, in das feste Silica-Elastomer-Komposit umgewandelt wird, oder
 - wobei das zweite Fluid eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Elastomerlatices umfasst, oder
 - wobei das Verfahren ferner das Bereitstellen eines oder mehrerer zusätzlicher Fluide und das Vereinigen des einen oder der mehreren zusätzlichen Fluide mit dem ersten Fluidstrom und dem zweiten Fluidstrom umfasst, wobei das eine oder die mehreren zusätzlichen Fluide eine oder mehrere Elastomerlaticefluide umfassen und die zusätzlichen Fluide gleich oder verschieden von dem in dem zweiten Fluidstrom vorhandenen Elastomerlatic sind.

[0187] Die vorliegende Erfindung kann jede Kombination dieser verschiedenen Merkmale oder Ausführungsformen oben und / oder unten umfassen, wie sie in beliebigen Sätzen und / oder Absätzen hierin dargelegt sind. Jede Kombination von hierin offenbarten Merkmalen wird als Teil der vorliegenden Erfindung betrachtet, und es ist keine Beschränkung in Bezug auf kombinierbare Merkmale beabsichtigt.

[0188] Insbesondere beziehen sich die Anmelder auf den gesamten Inhalt aller zitierten Referenzen in dieser Offenbarung. Wenn darüber hinaus eine Menge, Konzentration oder ein anderer Wert oder Parameter entweder als ein Bereich, bevorzugter Bereich oder eine Liste von oberen bevorzugten Werten und unteren bevorzugten Werten angegeben wird, ist dies so zu verstehen, dass spezifisch alle Bereiche offenbart werden, die aus irgendeinem Paar aus irgendeiner oberen Bereichsgrenze oder einem oberen bevorzugten Wert und irgendeiner unteren Bereichsgrenze oder einem unteren bevorzugten Wert gebildet sind, unabhängig davon, ob Bereiche separat offenbart sind. Wenn hier ein Bereich numerischer Werte angegeben ist, soll der Bereich, sofern nicht anders angegeben, die Endpunkte davon und alle ganzen Zahlen und Brüche innerhalb des Bereichs einschließen. Es ist nicht beabsichtigt, dass der Umfang der Erfindung auf die spezifischen Werte beschränkt ist, die bei der Definition eines Bereichs angegeben sind.

[0189] Andere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann aus der Betrachtung der vorliegenden Beschreibung und der praktischen Ausführung der hier offenbarten vorliegenden Erfindung ersichtlich werden. Es ist beabsichtigt, dass die vorliegende Beschreibung und die Beispiele nur als beispielhaft angesehen werden, wobei der wahre Umfang der Erfindung durch die folgenden Ansprüche angegeben wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit, welches umfasst:
 - (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, welches eine destabilisierte Silicadispersion mit einer Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, welches einen Elastomerlatic umfasst;
 - (b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Silica-gehalt von 15 phr bis 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
 - (c) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica innerhalb des Elastomerlatic zu verteilen, um eine Strömung einer festen Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Strömung der festen oder halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase innerhalb von zwei Sekunden oder weniger nach dem Vereinigen der ersten Fluidströmung und der zweiten Fluidströmung gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Strömung der festen oder halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase innerhalb von 50 Millisekunden bis 1500 Millisekunden nach dem Vereinigen der ersten Fluidströmung und der zweiten Fluidströmung gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid im Schritt (a) ferner mindestens ein Salz umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid im Schritt (a) ferner mindestens eine Säure umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die feste oder halbfeste Silica-haltige, kontinuierliche Kautschukphase 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser oder wässriges Fluid umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Vereinigen in einer Reaktionszone mit einem Volumen von 10 cm³ bis 500 cm³ erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,4:1 bis 3,2:1 aufweisen.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,2:1 bis 2,8:1 aufweisen.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,4:1 bis 3,2:1 aufweisen und die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz umfasst.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,2:1 bis 2,8:1 aufweisen und die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure umfasst, und das Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure im ersten Fluid zur Base im zweiten Fluid 1 bis 4,5 beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure umfasst, und wobei der Elastomerlatex in dem zweiten Fluid eine Ammoniakkonzentration von 0,3 Gew.-% bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Elastomerlatex, aufweist, und das Molverhältnis von Wasserstoffionen in der Säure im ersten Fluid zu Ammoniak im zweiten Fluid mindestens 1: 1 beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit 35 phr bis 115 phr beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit 40 phr bis 115 phr beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica umfasst.
17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion 10 Gew.-% bis 28 Gew.-% Silica umfasst.
18. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend die Rückgewinnung der festen oder halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase bei Umgebungsdruck.
19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz enthält, wobei die Salzionenkonzentration in der destabilisierten Dispersion 10 mM bis 160 mM beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz enthält, wobei das Salz in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, enthalten ist.
21. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure enthält, wobei die Säure in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von 0,8 Gew.-% bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, enthalten ist.

22. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure enthält, wobei die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion 200 mM bis 1000 mM beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt (c) mit dem kontinuierlichen Strom des ersten Fluids mit einer Geschwindigkeit A und dem kontinuierlichen Strom des zweiten Fluids mit einer Geschwindigkeit B durchgeführt wird, und die Geschwindigkeit A mindestens doppelt so hoch ist wie Geschwindigkeit B.

24. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt (c) in einer halb-begrenzten Reaktionszone durchgeführt wird, und das erste Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, welche ausreichend ist, um nach dem Vereinigen mit dem zweiten Fluid eine Kavitation in der Reaktionszone zu bewirken.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei das zweite Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, welche ausreichend ist, um eine turbulente Strömung zu erzeugen.

26. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Silicadispersion ein oberflächenmodifiziertes Silica mit hydrophoben Oberflächenresten umfasst.

27. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid umfasst.

28. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid und 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica umfasst.

29. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid und ferner mindestens ein Salz sowie mindestens eine Säure umfasst.

30. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica-Elastomer-Komposit Ruß in einer Menge von 10 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamten Feststoffteilchen, die in dem Silica-Elastomer-Komposit vorhanden sind, enthält.

31. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Destabilisieren einer Silicadispersion durch Senken eines pH-Werts der Silicadispersion umfasst, um die destabilisierte Silicadispersion zu bilden, die in Schritt (a) bereitgestellt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Destabilisieren einer Silicadispersion durch Senken eines pH-Werts der Silicadispersion auf einen pH-Wert von 2 bis 4 umfasst, um die destabilisierte Silicadispersion zu bilden, die in Schritt (a) bereitgestellt wird.

33. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica eine hydrophile Oberfläche aufweist.

34. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica ein hochdispergierbares Silica (HDS) ist.

35. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Säure Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, oder beliebige Kombinationen davon umfasst.

36. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Säure ein Molekulargewicht oder ein mittleres Molekulargewicht von kleiner als 200 aufweist.

37. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Salz mindestens ein Salz eines Metalls der Gruppen 1, 2, oder 13 umfasst.

38. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Salz ein Calciumsalz, Magnesiumsalz, Aluminiumsalz, oder eine Kombination davon umfasst.

39. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt der mechanischen Bearbeitung des Silicas umfasst, um eine verringerte Teilchengröße zu erreichen.

40. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica gefälltes Silica oder pyrogenes Silica oder kolloidales Silica, oder beliebige Kombinationen davon darstellt.

41. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica eine BET-Oberfläche von 20 m²/g bis 450 m²/g aufweist.

42. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex Naturkautschuklatex ist.

43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Feldlatex, Latex-Konzentrats, entschlämmt Latex, chemisch modifizierten Latex, enzymatisch modifizierten Latex oder beliebigen Kombinationen davon vorliegt.

44. Verfahren nach Anspruch 42, wobei der Naturkautschuklatex in Form eines epoxidierten Naturkautschuk-Latex vorliegt.

45. Verfahren nach Anspruch 42, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Latex-Konzentrats vorliegt.

46. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend das Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit zusätzlichem Elastomer, um eine Elastomerkompositmischung zu bilden.

47. Verfahren zum Herstellen einer Kautschukmischung, umfassend:

(a) das Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1, und

(b) das Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten, um die Kautschukmischung zu bilden, wobei die anderen Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel, Schwefel, ein anderes Polymer als ein Elastomerlatex, Katalysator, Extenderöl, Harz, Haftvermittler, einen oder mehrere zusätzliche Elastomerkomposit(e) oder verstärkenden Füllstoff, oder beliebige Kombinationen davon umfassen.

48. Verfahren zum Herstellen eines Kautschukartikels ausgewählt aus Reifen, Formteilen, Halterungen, Auskleidungen, Förderbändern, Dichtungen, oder Ummantelungen, umfassend:

(a) das Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1,

(b) das Vermischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten zum Bilden einer Mischung, und

(c) das Vulkanisieren der Mischung, um den Kautschukartikel zu bilden.

49. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend die Durchführung eines oder mehrerer Nachbearbeitungsschritte nach der Gewinnung des Silica-Elastomer-Komposit.

50. Verfahren nach Anspruch 49, wobei die Nachbearbeitungsschritte mindestens einen der folgenden Schritte umfassen:

a) das Entwässern des Silica-Elastomer-Komposit, um eine entwässerte Mischung zu erhalten;

b) das Mischen oder Compoundieren der entwässerten Mischung, um ein compoundiertes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;

c) das Mahlen des compoundierten Silica-Elastomer-Komposit, um ein gemahlenes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;

d) das Granulieren oder Vermischen des gemahlenen Silica-Elastomer-Komposit;

e) das Pressen des Silica-Elastomer-Komposit zu Ballen nach dem Granulieren oder Vermischen, um ein zu Ballen gepresstes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;

f) das Extrudieren des Silica-Elastomer-Komposit;

g) das Kalendrieren des Silica-Elastomer-Komposit; und/oder

h) gegebenenfalls das Auseinanderbrechen des zu Ballen gepressten Silica-Elastomer-Komposit und Vermischen mit weiteren Komponenten.

51. Verfahren nach Anspruch 49, wobei die Nachbearbeitungsschritte zumindest das Mahlen des Silica-Elastomer-Komposit in einer Walzenmühle umfassen.

52. Verfahren nach Anspruch 49, wobei die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren der festen oder halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase umfassen, um 1 Gew.- % bis 15 Gew.-% des darin enthaltenen wässrigen Fluids zu entfernen.

53. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex beim Vereinigen der destabilisierten Silicadi-spersion mit dem Elastomerlatex mit mindestens einem destabilisierenden Mittel in Kontakt gebracht wird.

54. Verfahren nach Anspruch 1, weiterhin umfassend das In-Kontakt-Bringen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase mit mindestens einem destabilisierenden Mittel.

55. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend das Durchführen von einem oder mehreren der folgenden Schritte mit der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase:

- a) Überführen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in einen Auffangbehälter oder -gefäß;
- b) Erhitzen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, um den Wassergehalt zu verringern;
- c) Behandeln der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in einem Säurebad;
- d) mechanisch Verarbeiten der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, um den Wassergehalt zu reduzieren.

56. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica-Elastomer-Komposit eine halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase enthält, und wobei das Verfahren ferner das Umwandeln der halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umfasst.

57. Verfahren nach Anspruch 56, wobei die halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umgewandelt wird durch Behandlung mit einem wässrigen Fluid, welches mindestens eine Säure oder mindestens ein Salz, oder eine Kombination aus mindestens einer Säure und mindestens einem Salz umfasst.

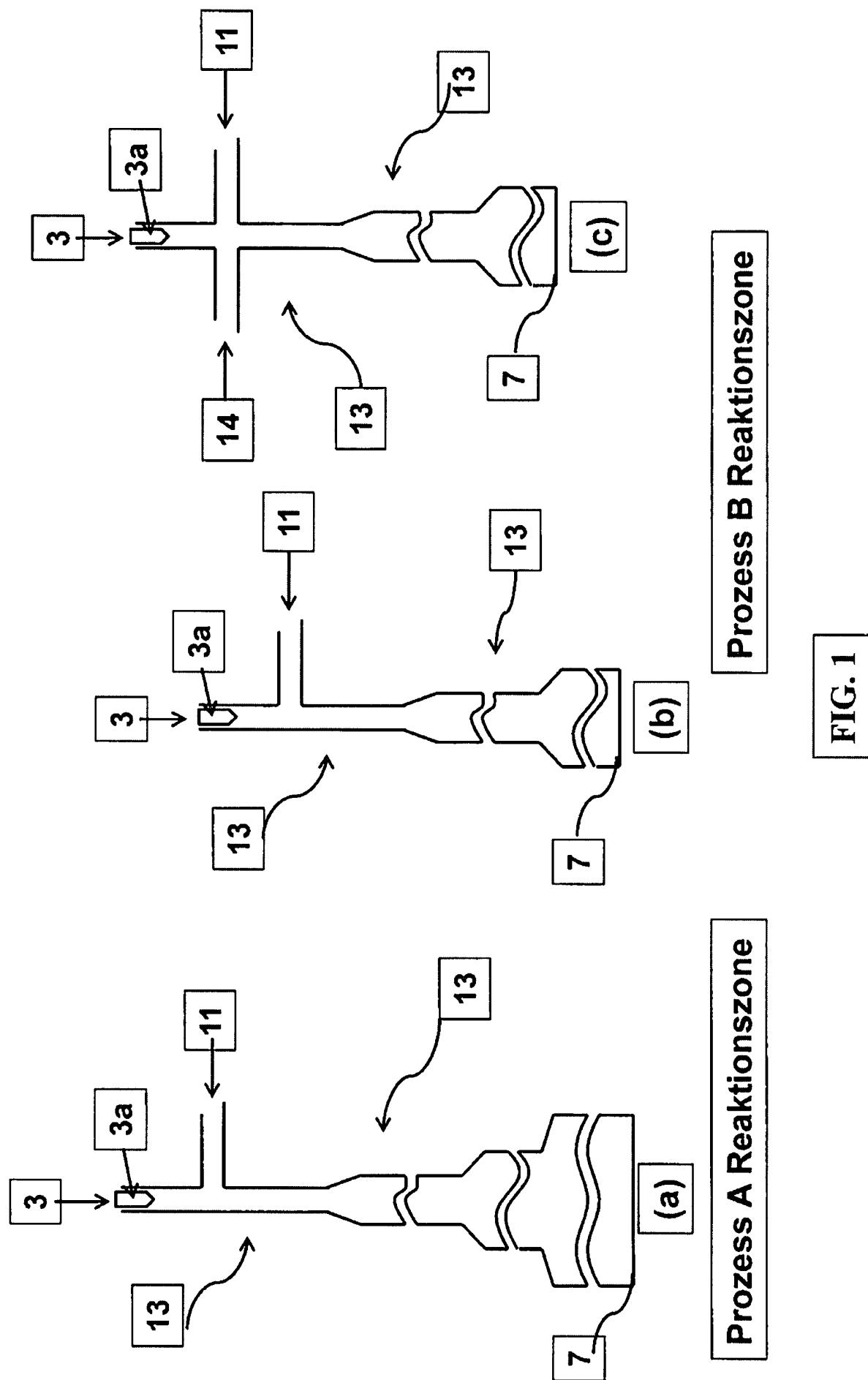
58. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zweite Fluid eine Mischung aus zwei oder mehreren verschiedenen Elastomerlatices umfasst.

59. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Bereitstellen eines oder mehrerer zusätzlicher Fluide und das Vereinigen des zusätzlichen Fluids oder der zusätzlichen Fluide mit dem ersten Fluidstrom und dem zweiten Fluidstrom umfasst, wobei das/die zusätzliche(n) Fluid(e) ein oder mehrere Elastomerlatex-Fluide umfassen, und das/die zusätzliche(n) Fluid(e) gleich dem Elastomerlatex in dem genannten zweiten Fluidstrom ist/sind oder sich von diesem unterscheiden/unterscheidet.

60. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit 35 phr bis 180 phr beträgt.

61. Ein fester Silica-haltiger kontinuierlicher Kautschukphasenartikel erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, umfassend mindestens 40 Teile pro hundert Kautschuk (phr) in Naturkautschuk dispergiertes Silica, und mindestens 40 Gew.-% eines wässrigen Fluids, und mit einer Längenabmessung (L); wobei der feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphasenartikel, auf 130-150% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen



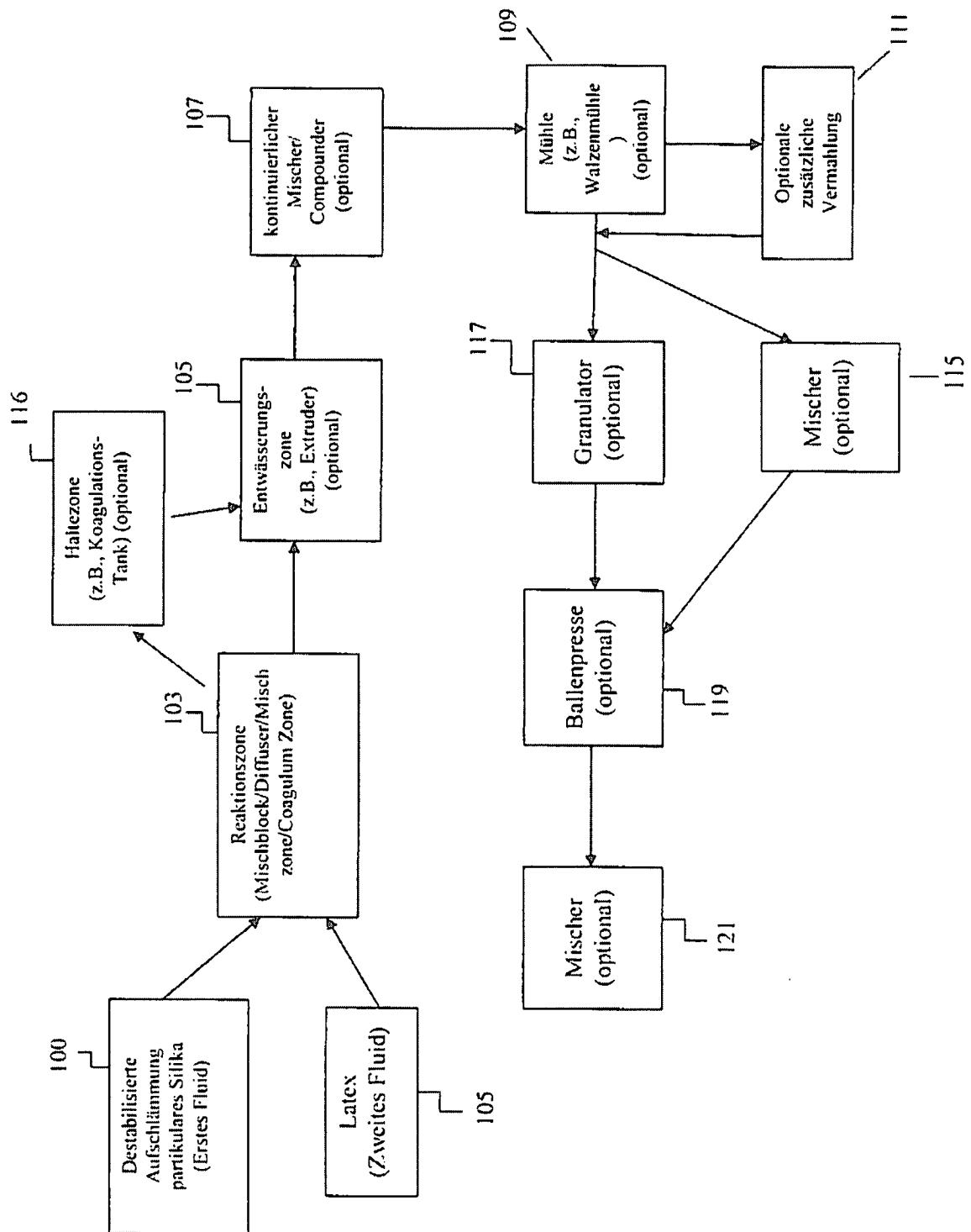


FIG. 2