



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2017/011566**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2016 003 173.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2016/042109**
(86) PCT-Anmeldetag: **13.07.2016**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **19.01.2017**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **29.03.2018**

(51) Int Cl.: **C08K 3/04 (2006.01)**
C08J 3/05 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01)
C08J 3/215 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
C08L 9/10 (2006.01)
C08J 3/205 (2006.01)
C08L 21/02 (2006.01)
C08J 5/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
62/192,891 **15.07.2015** **US**
62/294,599 **12.02.2016** **US**

(71) Anmelder:
Cabot Corporation, Boston, Mass., US

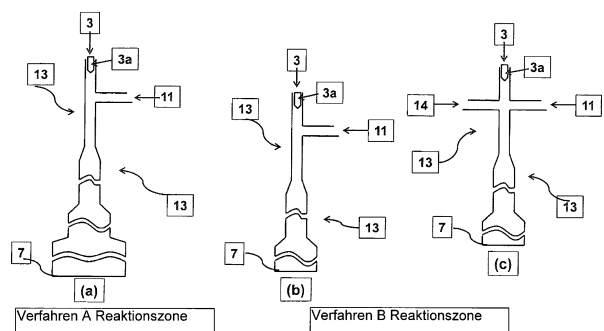
(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Xiong, Jincheng, Billerica, Mass., US; Green,
Martin C., Billerica, Mass., US; Williams, William
R., Charlotte, N.C., US; Fomitchev, Dmitry,
Billerica, Mass., US; Adler, Gerald D., Billerica,
Mass., US; McDonald, Duane G., Cambridge,
Mass., US; Grosz, Ron, Billerica, Mass., US;
Morris, Michael D., Billerica, Mass., US**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIT SILICA UND RUß VERSTÄRKTEN
ELASTOMERKOMPOSITEN, SOWIE DIESE UMFASSENDE PRODUKTE**

(57) Zusammenfassung: Es werden Verfahren zur Herstellung eines Silica und Ruß enthaltenden Elastomerkomposits mit einer Silica umfassenden, destabilisierten Dispersion beschrieben, zusammen mit teilchenverstärkten Elastomerkompositen, die mit den Verfahren hergestellt wurden. Weiterhin werden die Vorteile, die mit den Verfahren erzielt werden, beschrieben.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Herstellungsverfahren für teilchenverstärkte Elastomerkomposite. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein teilchenverstärktes Elastomerkomposit, welches mittels eines Nass-Masterbatch-Verfahrens gebildet wird.

[0002] Zahlreiche Produkte von wirtschaftlicher Bedeutung werden aus elastomeren Zusammensetzungen gebildet, wobei teilchenverstärktes Material in verschiedenen synthetischen Elastomeren, Naturkautschuk oder Elastormischungen dispergiert wird. Ruß und Silica werden beispielsweise als Verstärkungsmittel in Naturkautschuk und anderen Elastomeren verwendet. Es ist üblich, ein Masterbatch zu erzeugen, d. h. eine Vormischung aus Verstärkungsmaterial, Elastomer, und verschiedenen optionalen Zusatzstoffen, wie etwa Extenderöl. Zahlreiche Produkte von wirtschaftlicher Bedeutung werden aus solchen elastomeren Zusammensetzungen gebildet. Solche Produkte umfassen beispielsweise Fahrzeugreifen, wobei unterschiedliche elastomere Zusammensetzungen für den Laufflächenabschnitt, Seitenwände, Wulstkabel und Karkasse. Weitere Produkte umfassen beispielsweise Motorlagerbuchsen, Förderbänder, Scheibenwischer, Dichtungen, Auskleidungen, Räder, Stoßstangen und dergleichen.

[0003] Eine gute Dispersion teilchenverstärkender Mittel in Kautschukmischungen wird seit einiger Zeit als eines der wichtigsten Ziele für die Erlangung guter Qualität und gleichbleibender Produktleistung erachtet, und beträchtliche Anstrengungen wurden unternommen, um Verfahren zur Verbesserung der Dispersionsqualität zu entwickeln. Masterbatches und andere Mischverfahren haben einen direkten Einfluss auf die Mischeffizienz und die Dispersionsqualität. Im Allgemeinen werden, beispielsweise bei Verwendung von Ruß zur Verstärkung von Kautschuk, akzeptable Ruß-Makrodispersionen oft in einem trockenvermischten Masterbatch erreicht. Eine hochwertige, gleichmäßige Dispersion von Silica durch Trockenmischprozesse ist jedoch schwierig, und verschiedene Lösungen wurden von der Industrie angeboten, um dieses Problem anzugehen, wie etwa gefällte Silica in Form von „hoch dispergierbaren Silica“ oder in Form von fließfähigen „HDS“-Granulaten. Ein intensiveres Vermischen kann die Silicadispersion verbessern, zerstört jedoch möglicherweise auch das Elastomer, in dem der Füllstoff dispergiert wird. Dies ist besonders problematisch im Fall von Naturkautschuk, welcher sehr anfällig für mechanische/thermische Zersetzung ist.

[0004] Neben Trockenmischprozessen ist es bekannt, Elastomerlatex oder Polymerlösung und einen Ruß oder eine Silica-Aufschlammung in ein Rührgefäß zu geben. Solche „Nass-Masterbatch“-Techniken können mit Naturkautschuklatex und emulgierten synthetische Elastomeren wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBK) verwendet werden. Während sich dieses Nassverfahren bei Verwendung von Ruß als Füllstoff als vielversprechend erwiesen hat, stellt es jedoch eine Herausforderung dar, bei Verwendung von Silica als Füllstoff durch dieses Nassverfahren akzeptable Elastomerkomposite zu erzielen. Spezifische Techniken für die Herstellung nasser Masterbatches, wie die in US-Patent Nr. 6,048,923 offenbarten, dessen Inhalt hier durch Bezugnahme mit aufgenommen wird, sind für die Herstellung von Elastomerkomposite unter Verwendung von Silica als einziges oder hauptsächliches Verstärkungsmittel nicht wirksam.

[0005] Dementsprechend besteht Bedarf, Verfahren, in denen Silica und Ruß in Elastomerkompositen im nassen Masterbatch eingebracht werden, wie etwa jene, die die Vermischung zweier Fluide unter Bedingungen kontinuierlicher, hochenergetischer Wucht verwenden, derart zu verbessern, dass ein akzeptables Elastomerkomposit, welches Silicapartikel als einziges oder hauptsächliches Verstärkungsmittel umfasst, erzielt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0006] Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, Herstellungsverfahren für Elastomerkomposite unter Verwendung eines Nass-Masterbatchverfahrens bereitzustellen, welches die Verwendung von Silica und Ruß ermöglicht, und dennoch wünschenswerte teilchenverstärkte Elastomerkomposite erzielt.

[0007] Um diese und andere Vorteile zu erreichen bezieht sich die vorliegende Erfindung, in Übereinstimmung mit den Zwecken der vorliegenden Erfindung, wie hierin ausgeführt und ausführlich beschrieben ist, auf das kontrollierte und selektive Einbringen oder die Einführung von Silica und Ruß in einem Nass-Masterbatch-Verfahren, das ein teilchenverstärktes Elastomerkomposit bildet.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Elastomerkomposits in einem Nass-Masterbatch-Verfahren, welches beinhaltet, aber nicht beschränkt ist, auf die Verwendung eines Fluids, das einen Elastomerlatex umfasst, sowie die Verwendung eines zusätzlichen Fluids, das eine destabilisierte Dispersion von teilchenförmigen Silica und Ruß umfasst. Das „zusätzliche Fluid“ wird entweder in Form

i) zweier Ströme, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder ii) eines einzelnen Stroms, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder iii) eines einzelnen Stroms aus einer destabilisierten Dispersion, die Silica oder Ruß umfasst; bereitgestellt. Die beiden Fluide werden unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und ausgewählten Strömungsgeschwindigkeiten miteinander vereint. Das Vereinen erfolgt derart, dass Silica und Ruß im Elastomer-Latex dispergiert sind und parallel (oder nahezu parallel) hierzu der Elastomerlatex von einem flüssigen in ein festes oder halbfestes Elastomerkomposit, wie beispielsweise eine feste oder halbfeste silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase, umgewandelt wird. Dies kann beispielsweise in etwa zwei Sekunden oder weniger erfolgen, wie beispielsweise einem Bruchteil einer Sekunde, indem ein Fluid das andere Fluid mit einer ausreichend energetischen Wucht trifft, um die einheitliche und innige Verteilung von Silica- und Ruß-Teilchen in dem Elastomer zu bewirken. Die Verwendung einer destabilisierten Dispersion von Silica in diesem Masterbatch-Verfahren ermöglicht die Bildung eines Elastomerkomposits mit wünschenswerten Eigenschaften.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Elastomerkomposite, die durch eine oder mehrere Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildet werden. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Gegenstände, die aus dem (den) Elastomerkomposit(en) der vorliegenden Erfindung hergestellt werden oder dieses(diese) umfassen.

[0010] Es ist zu berücksichtigen, dass sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung und die folgende detaillierte Beschreibung lediglich beispielhaft und erklärend sind, und der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung in der beanspruchten Form dienen sollen.

[0011] Die beigefügten Zeichnungen, die der Beschreibung zugerechnet werden und einen Teil dieser Anmeldung darstellen, veranschaulichen die verschiedenen Merkmale der vorliegenden Erfindung und dienen zusammen mit der Beschreibung der Erläuterung der Prinzipien der vorliegenden Erfindung.

KURZBESCHREIBUNG DER ABBILDUNGEN

[0012] Fig. 1(a), Fig. 1(b) und Fig. 1(c) sind Diagramme, die beispielhafte Mischvorrichtungen veranschaulichen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, und die in einigen der Beispiele verwendet wurden.

[0013] Fig. 2 ist ein Blockdiagramm der verschiedenen Schritte, die bei der Bildung des Elastomerkomposits gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung auftreten können, sowie bei der Herstellung von Kautschukmassen unter Verwendung solcher Elastomerkomposite.

[0014] Fig. 3 bis Fig. 7 sind Blockdiagramme der verschiedenen Schritte, die bei der Bildung der Silica und Ruß enthaltenden Dispersion für die Verwendung in den Mischvorrichtungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, auftreten können.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft die selektive und strategische Einführung von Silica sowie Ruß in ein Elastomerlatex in einem kontinuierlichen, schnellen Nass-Masterbatch-Prozess. Dieser Prozess kann in einer halb-begrenzten Reaktionszone durchgeführt werden, wie beispielsweise einer rohrförmigen Mischkammer oder einer anderen Mischkammer einer Vorrichtung, die für die Durchführung eines solchen Verfahrens unter kontrollierten Volumenstrom- und Geschwindigkeitsparametern geeignet ist, und lediglich für diese selektive und strategische Verwendung speziell der Silica zu vorteilhaften Eigenschaften führt. Wie hier nähergehend erläutert wird, betrifft „selektiv“ die Verwendung einer destabilisierten Silicadispersion in der vorliegenden Erfindung. Und im Hinblick auf die „strategische“ Einführung verwendet die vorliegende Erfindung mindestens zwei getrennte Fluide: ein Fluid, das einen Elastomerlatex umfasst, und ein anderes Fluid, das die destabilisierte Dispersion aus Silica und Ruß enthält. Die beiden Fluide können in eine Reaktionszone, wie etwa eine halb-begrenzte Reaktionszone gepumpt oder übertragen werden. Die beiden Fluide können unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen, sowie unter ausgewählten Volumenstrom- und Geschwindigkeitsbedingungen vereint werden. Das Vereinen unter Druck mit ausgewählten Differentialgeschwindigkeitsbedingungen weist eine ausreichende energetische Wucht auf, um Silica und Ruß innerhalb von zwei Sekunden oder weniger, wie beispielsweise in Millisekunden, innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, und das Elastomerlatex geht von einer flüssigen in eine feste Phase, wie etwa ein teilchenverstärktes Elastomerkomposit in Form einer festen oder halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase, über.

[0016] Die vorliegende Erfindung bezieht sich teilweise auf ein Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposits, umfassend, im Wesentlichen bestehend aus, bestehend aus oder beinhaltend:

- (a) Bereitstellen eines druckbelasteten kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem ersten Fluid, welches dispergierte Teilchen und eine destabilisierte Silicadispersion umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem zweiten Fluid, welches Elastomerlatex umfasst;
- (b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem zweiten Fluid, um einen Silicagehalt von etwa 15 phr bis etwa 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- (c) Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um die Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, zur Bereitstellung einer Strömung einer festen, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase. Das Verfahren überführt den flüssigen Elastomerlatex in einen Strom aus einer festen oder halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase. Die Silica und Ruß enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase kann als eine im Wesentlichen kontinuierliche Strömung der festen oder halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase gewonnen werden. In Bezug auf (a) kann das erste Fluid entweder als i) zwei Ströme, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder ii) ein einzelner Strom, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder iii) ein einzelner Strom aus einer destabilisierten Dispersion, die Silica oder Ruß umfasst, bereitgestellt werden. Weitere Einzelheiten und/oder Varianten für die Verfahren der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden beschrieben. Auch weitere Abwandlungen von i), ii) und iii) werden ebenfalls nachstehend im Detail genannt.

[0017] „Silica“, wie hier verwendet, bezeichnet teilchenförmiges Siliciumdioxid, oder Teilchen, die mit Siliciumdioxid beschichtet sind, und umfasst gefällte Silica in jeglicher Form, wie etwa hoch dispergierbare (HDS) Granulate, Nicht-HDS-Granulate, Silica-Aggregate und Silicapartikel; kolloidale Silica; pyrogenes Siliciumdioxid; und beliebige Kombinationen davon. Solche Siliciumdioxidteilchen oder mit Siliciumdioxid beschichtete Teilchen können derart chemisch modifiziert sein, dass sie auf der Silica-Oberfläche funktionelle Gruppen in gebundener (z. B. chemisch gebundener) oder anhaftender (z. B. adsorbierter) Form aufweisen. Somit umfasst „Silica“ beliebige Partikel, die eine Oberfläche aufweisen, welche im Wesentlichen aus Silica besteht oder aus Silica, die gebundene oder anhaftende funktionelle Gruppen aufweisen.

[0018] „Dispersion“, wie hier verwendet, bezeichnet eine stabile Aufschlämmung fester Teilchen in einer wässrigen Flüssigkeit, wobei die Oberflächenladung der Teilchen die Partikelagglomeration verhindert und die Dispersion durch eine Zetapotential-Magnitude von größer oder gleich 30 mV gekennzeichnet ist.

[0019] Das Zetapotential wird verwendet, um die Stabilität geladener Teilchen, wie etwa Silicateilchen, zu messen, die in einem Fluid dispergiert sind. Messungen des Zetapotentials können eine Abweichung aufweisen, beispielsweise von etwa +/-2 mV, und die Magnitude des Zetapotentials, wie hier verwendet, bezieht sich auf den Absolutwert der Zahl, d. h. dass beispielsweise ein Zetapotential-Wert von -30 mV eine größere Magnitude als ein Zetapotential-Wert von -10 mV aufweist.

[0020] „Destabilisierte Dispersion“, wie hier verwendet, kennzeichnet eine Aufschlämmung fester Teilchen in einer wässrigen Flüssigkeit, wobei die Oberflächenladung der Partikel durch die Anwesenheit eines Mittels oder durch Behandlung des Feststoffpartikels reduziert wurde, und ist gekennzeichnet durch eine Zetapotential-Magnitude von weniger als 30 mV oder ferner bevorzugt ein Zetapotential von weniger als 28 mV oder weniger als 25 mV. Die wässrige Flüssigkeit kann Wasser darstellen, eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit (beispielsweise Alkohol oder Ether), eine teilweise mit Wasser mischbare Flüssigkeit oder eine Mischung von Fluiden, die mindestens eine mit Wasser mischbare oder teilweise mit Wasser mischbare Flüssigkeit enthält.

[0021] Die Begriffe „Silicaaufschlämmung“ und „Dispersion“, wie hier verwendet, bedeuten eine Dispersion von Silica (die zudem Ruß enthalten kann) in einer wässrigen Flüssigkeit, wobei die Oberflächenladung der Teilchen die Partikelagglomeration verhindert und die Dispersion durch eine Zetapotential-Magnitude von größer oder gleich 30 mV gekennzeichnet ist. Eine Silicaaufschlämmung oder Dispersion kann durch Zugabe ausreichender Mittel oder durch Behandlung der Silica destabilisiert werden, um die Oberflächenladung der Silica zu vermindern, und die resultierende destabilisierte Silicaaufschlämmung (oder destabilisierte Silicadispersion) ist gekennzeichnet durch eine Zetapotential-Magnitude von weniger als 30 mV.

[0022] Die hier verwendeten Begriffe „einheitlich“ und „gleichförmig“ bedeuten, wie auch herkömmlicherweise für den Fachmann auf dem Gebiet, dass die Konzentration einer Komponente, beispielsweise eines teilchenförmigen Füllstoffs, in einem bestimmten Bruchteil oder Prozentsatz (zum Beispiel 5%) eines Volumens die

gleiche (z. B. innerhalb von 2%) ist wie die Konzentration dieser Komponente in dem Gesamtvolumen des betreffenden Materials, z. B. eines Elastomerkomposits oder einer Dispersion. Der Fachmann auf dem Gebiet wird in der Lage sein, die statistische Gleichförmigkeit des Materials zu überprüfen, falls erforderlich mit Hilfe von Messungen der Konzentration der Komponente unter Verwendung mehrerer Proben von verschiedenen Stellen (zum Beispiel in der Nähe der Oberfläche oder tiefer im Bulk).

[0023] „Silica-Elastomer-Komposit“, wie hier verwendet, bedeutet ein Masterbatch (eine Vormischung aus Verstärkungsmaterial (welches Ruß enthalten kann), Elastomer, und verschiedener optionaler Zusätze, wie etwa Extenderöl) von kohärentem Kautschuk, welcher einen verstärkenden Anteil (z. B. etwa 15 phr bis etwa 180 phr) dispergierter Silica umfasst. Das Silica-Elastomer-Komposit kann optional weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise Säure, Salz, Antioxidationsmittel, Antiabbaumittel, Kupplungsmittel, geringe Mengen (z. B. 10 Gew.-% oder weniger bezogen auf die Gesamtteilchenmenge) anderer Teilchen, Verarbeitungshilfsmittel, und/oder Extenderöl oder beliebige Kombinationen davon.

[0024] Die Ausdrücke „feste, Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase“ oder „Teilchen enthaltende kontinuierliche Kautschukphase“, wie hier verwendet, kennzeichnen ein Komposit mit einer kontinuierlichen Kautschukphase und einer gleichmäßig dispergierten Phase verstärkender Teilchen (z. B. Silica und Ruß) sowie beispielsweise bis zu 90 Gew.-% wässrige Flüssigkeit. Die feste, Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase kann in Form eines fortlaufenden Seils oder Wurms vorliegen. Bei Kompression setzen diese Gegenstände Wasser frei. Die feste, Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase kann optional weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise Säure, Salz, Antioxidationsmittel, Kupplungsmittel, geringe Mengen anderer Teilchen (z. B. 10 Gew.-% oder weniger bezogen auf die Gesamtteilchenmenge), und/oder Verarbeitungsöl, oder beliebige Kombinationen davon.

[0025] Der Ausdruck „halbfeste, Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase“, wie hier verwendet, kennzeichnet ein Komposit mit einer pastenartigen Konsistenz, welches eine Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase aufweist. Das halbfeste Produkt hat eine kontinuierliche Phase aus Kautschuk, mit eingeschlossener Silica und gleichmäßig in der Kautschukphase verteiltem Ruß. Bei weiterer Verarbeitung des pastenartigen oder gelartigen Materials in einem oder mehreren nachfolgenden Schritten in eine feste, Silica und Ruß enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase bleibt die halbfeste, Silica und Ruß enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase kohärent und stößt bei gleichbleibendem Feststoffgehalt Wasser aus.

[0026] Der Ausdruck „kohärentes“ Material, wie hier verwendet, kennzeichnet ein Material welches in einer im Wesentlichen einheitlichen Form vorliegt, die durch die Aneinanderhaftung vieler kleiner Teile gebildet wird, wie etwa eine elastische, feste Kautschukmasse, die durch Aneinanderhaftung vieler kleiner Kautschukpartikel gebildet wird.

[0027] Ein „kontinuierlicher Strom“, wie hier verwendet, ist eine stetige oder konstante Strömung eines Fluids ohne Unterbrechung von einer Versorgungsquelle (z. B. Tank). Aber es ist so zu verstehen, dass eine vorübergehend unterbrochene (z. B. eine Sekunde oder einige Minuten) Strömung immer noch als eine kontinuierliche Strömung erachtet wird (beispielsweise beim Wechseln der Versorgung von verschiedenen Versorgungsbereichen, wie etwa Behältern und dergleichen, oder bei Unterbrechung der Ströme, um Folgeprozesse anzupassen oder Wartungsarbeiten an der Ausrüstung durchzuführen).

[0028] Fig. 3 bis Fig. 7 stellen verschiedene Beispiele für Verfahren bereit, die zur Herstellung einer destabilisierten Dispersion, die Silica zusammen mit Ruß enthält, verwendet werden können. Diese beispielhaften Verfahren sind nicht erschöpfend für die verschiedenen Prozesse, die unter Verwendung der Verfahren der vorliegenden Erfindung implementiert werden können. In Fig. 3 wird Ruß **300** (beispielsweise in Pellet- oder Teilchenform) mit Wasser oder wässriger Flüssigkeit **302** kombiniert, um eine Rußaufschlämmung **306** zu bilden. Die Rußaufschlämmung kann anschließend einem oder mehreren Rühr- und/oder Mahl- und/oder Zerkleinerungs- und/oder anderen mechanischen Bearbeitungsschritt(en), anderen nicht-mechanischen Verarbeitungsschritten unterzogen werden, wie im Kasten **310** dargestellt. Die Kästen mit gestrichelten Linien in den Figuren kennzeichnen optionale Schritte oder Prozesse, die verwendet werden können. Im Allgemeinen wird mit dem einen oder mehr Verarbeitungsschritt(en) **310** eine Rußaufschlämmung **314** erhalten, die eine gleichförmig dispergierte und im Wesentlichen von größeren agglomerierten Teilchen freie Rußaufschlämmung darstellt. Parallel zu diesen Schritten wird Wasser oder wässrige Flüssigkeit **302** aus der gleichen Quelle oder einer anderen Quelle wie der Ruß mit Silica **304** kombiniert, um eine Silicaaufschlämmung zu bilden. Die Silicaaufschlämmung kann verschiedenen Verarbeitungsschritten wie Zerkleinerungs- und/oder Rühr- und/oder Mahl- und/oder anderen mechanischen und/oder nicht-mechanischen Bearbeitungsschritten, sowie weiteren hier genannten Schritten unterzogen werden, um eine destabilisierte Dispersion zu bilden, die Silica enthält oder um-

fasst. Wie hierin offenbart, kann/können der/die zusätzliche(n) Schritt(e) **312** die Zugabe von mindestens einer Säure und/oder Salz umfassen, um die destabilisierte Silicadispersion **316** zu bilden. Anschließend können die Rußaufschlammung und die destabilisierte Silicaaufschlammung als das „erste Fluid“ für die Zwecke der vorliegenden Erfindung betrachtet werden, wobei jedoch die Aufschlammungen, wie in **Fig. 3** dargestellt, als zwei getrennte Ströme in die Reaktionszone **103** geführt werden: ein Strom, der die Ruß enthaltende Dispersion umfasst, und ein anderer Strom, der die Silica enthaltende Dispersion umfasst. Die beiden Ströme können unter Anwendung gleicher Volumenströme oder verschiedener Volumenströme und/oder gleicher oder unterschiedlicher Parameter und/oder gleicher oder unterschiedlicher Drücke in die Reaktionszone **103** eingeführt werden. Wie in **Fig. 3** gezeigt und in der vorliegenden Anmeldung beschrieben, wird das zweite Fluid, das den Elastomerlatex **105** umfasst, ebenfalls in die Reaktionszone **103** eingeführt.

[0029] Eine weitere Option ist die Anwendung eines von der **Fig. 3** abweichenden Verfahrens, wie in **Fig. 4** abgebildet. Sofern nicht anders angegeben bezeichnen die gleichen Bezugszeichen für die Zwecke der Abbildungen die gleiche Beschreibung der **Fig. 3**. Wie in **Fig. 4** gezeigt, wird Ruß **300** mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit **302** kombiniert, um eine Rußaufschlammung **306** zu bilden. Ferner wird Wasser oder eine wässrige Flüssigkeit **302** aus der gleichen oder einer anderen Quelle mit Silica **304** kombiniert, um eine Silicaaufschlammung **308** zu bilden. Weitere Verarbeitungsschritte für den Ruß können gemäß der Abbildung im Kasten **310** erfolgen, und die Weiterverarbeitung der Silicaaufschlammung zu einer destabilisierten Silicaaufschlammung kann gemäß der Abbildung im Kasten **312** erfolgen. Im Gegensatz zu **Fig. 3**, worin zwei separate Ströme zur Einführung der Rußaufschlammung und Silicaaufschlammung in die Reaktionszone **103** eingeführt werden, werden in einer in **Fig. 4** dargestellten Variante die Rußaufschlammung und die Silicaaufschlammung vor der Reaktionszone **103** vereinigt, um einen Einzelstrom **318** zu bilden, der als Mischaufschlammung (z. B. eine destabilisierte Teilchendispersion) erkennbar ist und anschließend in die Reaktionszone **103** eingeführt wird.

[0030] In **Fig. 5** ist eine Variante gezeigt, in der Ruß **300** und Wasser oder wässrige Flüssigkeit **302** zusammen mit Silica **304** in einem einzigen Behälter **320** kombiniert werden, um eine Ruß und Silica enthaltende Aufschlammung zu bilden. Die Mischaufschlammung **320** kann dann gegebenenfalls einer weiteren Verarbeitung unterzogen werden, die Zerkleinern, Vermahlen, Fluidisieren, Rühren, und/oder andere Verarbeitungsschritte, wie beispielsweise die Zugabe von mindestens einer Säure und/oder Salz, umfassen kann, um die Destabilisierung der Aufschlammung in Anwesenheit der Silica zu bewirken. Da die Mischaufschlammung Ruß enthält, wird darauf hingewiesen, dass das Ausmaß der Destabilisierung geringer sein kann als es für eine Dispersion erwünscht wäre, die eine äquivalente Menge an Silica, aber keinen Ruß enthält. Die Mischaufschlammung **324** (z. B. eine destabilisierte Teilchendispersion) kann dann in die Reaktionszone **103** eingeführt werden.

[0031] In **Fig. 6** werden Ruß **300** und Silica **304** vereinigt, um eine Trockenmischung **326** der beiden Komponenten zu bilden, woraufhin diese Trockenmischung **326** mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit **350** kombiniert wird, um eine Nassmischung **328** zu bilden, die dann weiteren Verarbeitungsschritten **330** unterzogen werden kann, entsprechend der Schritte wie in **Fig. 5** für den Verarbeitungsschritt **322**. Dadurch wird anschließend eine gemischte, gut dispergierte Aufschlammung **332** (z. B. eine destabilisierte Teilchendispersion) gebildet, die dann in die Reaktionszone **103** eingeführt werden kann.

[0032] In **Fig. 7** werden Silica **304** mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit **302** vereinigt, um eine Silicaaufschlammung **308** zu bilden, die dann weiteren Verarbeitungsschritten **312** unterzogen wird, wie in **Fig. 3** beschrieben. Diese silicahaltige Dispersion **316** (z. B. destabilisierte Silicadispersion) kann dann in die Reaktionszone **103** eingeführt werden. Infolgedessen kann trockener Ruß in Teilchenform injiziert oder auf andere Weise eingebracht werden, entweder in die silicahaltige Dispersion **316** vor deren Einführung in die Reaktionszone **103** oder separat (**338**) in die Reaktionszone **103** eingeführt werden, beispielsweise als in einem Luftstrom fluidisierter Ruß, während die destabilisierte silicahaltige Dispersion **316** in die Reaktionszone **103** eingeführt wird oder der Ruß in den Latexstrom **340** eingeführt wird.

[0033] Das Gewichtsverhältnis (bezogen auf das Gesamtgewicht des Füllstoffs) von Silica zu Kohlenstoff für jedes des Verfahren der vorliegenden Erfindung kann etwa 45:55 (Silica: Ruß) oder 50:50 oder mehr sein und weniger als 90:10 oder 89,9:10, oder von 50:50 bis 89:11, oder von 60:40 bis 85:15, oder von 70:30 bis 80:20.

[0034] Das Elastomerkomposit kann in einem kontinuierlichen Strömungsverfahren unter Verwendung einer flüssigen Mischung des Elastomerlatex und einer destabilisierten Silicadispersion (welche Ruß enthalten kann) hergestellt werden. Ein beliebiges Gerät oder eine Vorrichtung oder ein System kann verwendet werden, vorausgesetzt, dass das Gerät, die Vorrichtung oder das System so betrieben werden kann, dass eine flüssige Mischung von Elastomerlatex und einer destabilisierten Silicadispersion (welche Ruß umfassen kann) unter kon-

tinuierlichen Strömungsbedingungen kombiniert werden kann, und unter kontrolliertem Volumenstrom, Druck und Geschwindigkeitsbedingungen, einschließlich, jedoch nicht beschränkt auf die in **Fig. 1(a)**, **(b)** oder **(c)**, gezeigte Vorrichtung, oder jede Art von Eduktor oder Ejektor, oder jede andere Vorrichtung, die einen kontinuierlichen Fluss von mindestens zwei Fluidströmen unter kontrollierten Volumenstrom-, Druck- und Geschwindigkeitsbedingungen in und durch eine Reaktionszone ermöglicht. Die in US 2011-0021664, US 6,048,923, WO 2011/034589, WO 2011/034587, US 2014-0316058, und WO 2014/110499 (jeweils in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen) beschriebene Vorrichtung kann für die vorliegenden Verfahren verwendet oder angepasst werden. Auch Ejektoren und Eduktoren oder Siphons wie Wasserstrahleduktoren oder Dampfstrahlsiphons können verwendet werden (z. B. die im Handel erhältlichen Produkte von Schutte & Koerting, Trevoise, PA).

[0035] Die Vorrichtung kann verschiedene Versorgungsbehälter, Rohre, Ventile, Messgeräte und Pumpen zur Kontrolle des Volumenstroms, des Drucks und der Geschwindigkeit umfassen. Ferner können verschiedene Arten und Größen von Düsen oder anderen Öffnungsgrößenkontrollelementen (**3a**) verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Silicaaufschlämmung zu steuern, wie am Einlaß (**3**) in den **Fig. 1(a)**, **(b)** und **(c)** angedeutet. Das Volumen der Reaktionszone (**13**) kann in geeigneter Weise ausgewählt werden, um die gewünschten Volumenströme der Flüssigkeiten und des Elastomerkomposits bereitzustellen. Der Einlass (**11**) zur Einbringung des Elastomerlatex in die Reaktionszone kann kegelförmig sein, um unterschiedliche volumetrische Strömungsraten und Geschwindigkeiten bereitzustellen. Die Vorrichtungen können einen Einlass (**11**) mit gleichmäßigem Durchmesser umfassen, ohne Verjüngung an der Öffnung, die zur Reaktionszone führt.

[0036] In dem Verfahren wird ein Fluid, das einen Elastomerlatex enthält, und ein zusätzliches Fluid, das eine destabilisierte Dispersion von Silica und Ruß enthält, als ein Strom oder in Form von separaten Strömen, beispielsweise als ein Strahl unter Druck, unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter ausgewählten volumetrischen Flußraten, Druckverhältnissen und Geschwindigkeiten vereint, um die beiden Fluide schnell und innig zu vermischen. Das Vereinen, beispielsweise in einem halb begrenzten Raum unter Druck, erfolgt derart, daß Silica und Ruß über den gesamten Elastomerlatex hinweg verteilt werden und der Elastomerlatex parallel dazu aus einer flüssigen in eine feste oder halbfeste Phase übergeht, d. h. es tritt ein Übergang von flüssig nach fest oder eine Koagulation des Latex auf, wobei die Silica und Ruß und Wasser in dem Kautschuk eingeschlossen werden und eine feste oder halbfeste, Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase in einem kontinuierlichen oder halb-kontinuierlichen Fluss aus der Reaktionszone austritt (z. B. aus der Öffnung am Boden (**7**) in den **Fig. 1(a)–(c)**). An diesem Punkt kann das Produkt als ein Elastomerkomposit einer silicahaltigen kontinuierlichen Kautschukphase, ein silicahaltiger kohärenter Kautschuk, oder ein teilchenverstärktes Elastomerkomposit betrachtet werden. Es wird angenommen, daß die Silica- und Rußpartikel zunächst in dem Elastomerlatex verteilt werden müssen, um das gewünschte Produkt zu erhalten, und die Inversion von der flüssigen zur festen Phase folgt unmittelbar auf die Verteilung von Silica und Ruß. Aufgrund der kontinuierlichen und extrem schnellen Geschwindigkeit der Fluidvermischung (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 des energetischen und innigen Vermischens relativ kleiner Volumina der Fluide in der Reaktionszone (beispielsweise Fluidvolumen in der Größenordnung von 10 bis 500 cm³), können die parallelen Schritte der Verteilung der Silica- und Ruß-Teilchen und der Transformation von der flüssigen zur festen Phase des Elastomerlatex fast gleichzeitig erfolgen. Die „Reaktionszone“, wie hier verwendet, ist die Zone, wo die innige Vermischung in Verbindung mit der Koagulation des Gemisches stattfindet. Die Mischung bewegt sich durch die Reaktionszone und zu einem Auslass (**7**).

[0037] Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung des Elastomerkomposits umfasst das gleichzeitige Einspeisen eines ersten Fluids enthaltend eine destabilisierte Dispersion von Silica und Ruß (ingespeist als ein Strom oder als zwei getrennte Ströme) und eines zweiten Fluids enthaltend einen Elastomerlatex (z. B. Naturkautschuk-Latex) in eine Reaktionszone. Das erste Fluid, welches die destabilisierte Dispersion von Silica und Ruß enthält, kann mit einer Flußrate im Bezug auf sein Volumen, und das zweite Fluid, welches den Elastomerlatex umfasst, kann mit einer Flußrate im Bezug auf sein Volumen zugeführt werden (d. h. Volumenströme). Die Volumenströme von entweder dem ersten Fluid, dem zweiten Fluid oder sowohl des ersten und des zweiten Fluids können derart kontrolliert werden bzw. eingestellt sein, dass ein Elastomerkomposit mit einem Silicagehalt von 15 bis 180 Teilen pro hundert Gewichtsanteile Kautschuk (phr) resultiert (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, 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 Teilchen (z. B. Silica und Ruß) enthält, kann hier in einigen Ausführungsformen als das erste Fluid bezeichnet werden. Im Hinblick auf das Fluid mit dem Elastomerlatex ist dieses Fluid als separates Fluid aufzufassen. Beide Fluide können über einen Einlaß oder Injektionsstelle oder über mehrere Einlässe oder Injektionsstellen eingeführt werden.

[0038] Das Volumenstromverhältnis des ersten Fluids (Flüssigkeit, die mindestens die destabilisierte Silica- und Rußdispersion enthält) zum zweiten Fluid (Latexfluid) können derart eingestellt werden, dass die Bildung des gewünschten Elastomerkomposits ermöglicht wird. Beispiele solcher Volumenstromverhältnisse umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf ein Volumenverhältnis von 0,4:1 (erstes Fluid zum zweiten Fluid) bis 3, 2:1; von 0,2:1 bis 2: 1 und dergleichen. Der Volumenstrom-Verhältnis zwischen dem ersten Fluid und dem zweiten Fluid kann durch beliebige Mittel oder Techniken eingestellt werden. Zum Beispiel kann der Volumenstrom des ersten oder zweiten Fluids oder beider Fluide eingestellt werden durch: a) die Erhöhung des Volumenstroms, b) die Verringerung des Volumenstroms und/oder c) das Einstellen der Flussraten der Fluide relativ zueinander. Der Druck, der durch die Ausübung physikalischer Zwänge auf die Strömung des ersten Fluids entsteht, bewirkt die Bildung eines Hochgeschwindigkeitsstrahls, der die schnelle Vereinigung der destabilisierten Silicadispersion mit dem Elastomerlatex ermöglicht, beispielsweise innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde. Zum Beispiel kann die Zeit, während jener die zwei Fluide gemischt werden Flüssig-Fest-Phaseninversion auftritt, in der Größenordnung von Millisekunden sein (z. B. etwa 50 ms bis etwa 1500 ms oder etwa 100 ms bis etwa 1000 ms). Wenn die Geschwindigkeit des ersten Fluids bei einer gegebenen Auswahl von Fluiden, zu langsam ist, um die Fluide in angemessener Weise zu mischen, oder die Verweilzeit zu kurz ist, können sich eine feste Kautschukphase und ein fester Produktfluss nicht entwickeln. Wenn die Dauer des Prozesses zu lang ist, kann sich in der Reaktionszone Gegendruck aufbauen und den kontinuierlichen Materialfluss beenden. Wenn die Geschwindigkeit des ersten Fluids zu schnell ist und die Dauer des Prozesses zu kurz können sich eine feste Kautschukphase und ein fester Produktfluss ebenfalls nicht entwickeln.

[0039] Wie vorstehend beschrieben können die relativen Volumenströme des ersten Fluids (destabilisierte Silica- und Ruß-Aufschlämmung als kombinierter Strom oder als zwei getrennte Ströme) und des zweiten Fluids (Latex) eingestellt werden, und sofern mindestens ein Salz als Destabilisierungsmittel verwendet wird, ist es bevorzugt, das Volumenstrom-Verhältnis von destabilisierter Teilchenaufschlämmung zum Latexelastomer auf 0,4:1 bis 3,2:1 einzustellen. Andere Volumenstromverhältnisse können ebenfalls verwendet werden.

[0040] Sofern mindestens eine Säure als Destabilisierungsmittel verwendet wird, ist es bevorzugt, das Volumenstrom-Verhältnis von destabilisierter Silicaaufschlämmung (oder destabilisierter Teilchenaufschlämmung) zum Latexelastomer auf 0,2:1 bis 2:1 einzustellen. Andere Volumenstromverhältnisse können ebenfalls verwendet werden.

[0041] Der Elastomerlatex kann mindestens eine Base (wie Ammoniak) enthalten, und die destabilisierte Silicadispersion (oder destabilisierte Teilchendispersion) kann durch Zugabe von mindestens einer Säure erreicht werden, wobei das Molverhältnis der Säure im ersten Fluid (Silica) und der Base (beispielsweise Ammoniak) in dem zweiten Fluid (Latex) mindestens 1,0, oder mindestens 1,1, oder mindestens 1,2, wie beispielsweise von 1 bis 2, oder 1,5 bis 4,5 beträgt. Die Base kann in dem Elastomerlatex in einer Vielzahl von Gehalten vorliegen, wie beispielsweise, aber nicht beschränkt auf, 0,3 Gew.-% bis etwa 0,7 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Elastomerlatex) oder anderen Mengen unterhalb oder oberhalb dieses Bereiches.

[0042] Die destabilisierte Teilchendispersion in Form von einem Strom oder zweier getrennter Ströme kann als kontinuierlicher Strahl injizierten Fluids mit hoher Geschwindigkeit in die Reaktionszone eingespeist werden, beispielsweise mit etwa 6 m/s bis etwa 250 m/s, oder etwa 30 m/s bis etwa 200 m/s, oder etwa 10 m/s bis etwa 150 m/s, oder etwa 6 m/s bis etwa 200 m/s, und das Elastomerlatex-haltige Fluid kann mit einer verhältnismäßig geringeren Geschwindigkeit zugeführt werden, beispielsweise mit etwa 0,4 m/s bis etwa 11 m/s, oder etwa 0,4 m/s bis etwa 5 m/s, oder etwa 1,9 m/s bis etwa 11 m/s, oder etwa 1 m/s bis etwa 10 m/s, oder etwa 1 m/s bis etwa 5 m/s. Die Geschwindigkeiten der Fluide werden im Hinblick auf eine optimale Vermischung der Fluide und auf eine schnelle Koagulation des Elastomerlatex ausgewählt. Die Geschwindigkeit des in die Reaktionszone eingespeisten Elastomerlatex sollte vorzugsweise hoch genug sein, um eine turbulente Strömung zu erzeugen und so eine bessere Vermischung mit der destabilisierten Teilchenaufschlämmung zu erreichen. Dennoch sollte die Geschwindigkeit des Elastomerlatex niedrig genug gehalten werden, um zu verhindern, dass durch Scherkräfte eine Koagulation des Latex vor der Vermischung mit der destabilisierten Teilchenaufschlämmung erfolgt. Zusätzlich sollte die Geschwindigkeit des Elastomerlatex vor dem Eintritt in die Reaktionszone niedrig genug gehalten werden, um ein Verstopfen der Latexzufuhrleitungen durch eine durch Scherkräfte bedingte Koagulation des Latex zu verhindern. In ähnlicher Weise gibt es auch einen optimierten Bereich für die Geschwindigkeit der destabilisierten Teilchendispersion. Es wird theoretisch angenommen, dass, wenn die Geschwindigkeit der destabilisierten Teilchenaufschlämmung zu hoch ist, die Geschwindigkeit der durch die Scherkräfte induzierten Agglomeration von Silicateilchen zu hoch sein kann, um eine ausreichende, gleichmäßige Durchmischung zwischen Silicateilchen (und Ruß) und Elastomerlatexteilchen zu ermöglichen.

[0043] Während in der vorliegenden Erfindung Silica und Ruß mit dem Latex vermischt werden, sind es in diesem Prozess im Allgemeinen die Silicateilchen, die im Hinblick auf das Erreichen einer wünschenswerten festen oder halbfesten kontinuierlichen Kautschukphase eine Destabilisierung erfordern. Deshalb konzentriert sich einen Teil der vorliegenden Diskussion auf Silica und deren Destabilisierung, mit der Erkenntnis, dass dies gleichermaßen für Dispersionen gelten würde, die neben Silica auch Ruß enthalten.

[0044] Eine Scherverdickung durch Agglomeration und Vernetzung von Silicateilchen könnte auch die Turbulenz der destabilisierten Silicaaufschlämmung reduzieren und sich negativ auf die Vermischung zwischen Silica und Latex auswirken. Auf der anderen Seite kann keine ausreichende Vermischung zwischen Silicateilchen und Elastomerlatexteilchen erfolgen, wenn die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschlämmung zu niedrig ist. Vorzugsweise weist mindestens eines der Fluide, die in die Reaktionszone eintreten, eine turbulente Strömung auf. Im Allgemeinen wird aufgrund der viel höheren Viskosität einer typischen destabilisierten Silicadispersion im Verhältnis zu einem typischen Elastomerlatex eine viel höhere Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion zur Erzeugung einer guten Fluidynamik zur Vermischung mit dem Elastomerlatex und schnellen Koagulation des Latex benötigt. Eine solche Hochgeschwindigkeitsströmung der destabilisierten Silicadispersion kann eine Kavitation in der Reaktionszone induzieren, um eine schnelle Vermischung der Fluide und Verteilung der Silicateilchen in dem Elastomerlatex zu verbessern. Die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion kann durch die Verwendung unterschiedlicher Volumenströme verändert werden, oder durch eine andere Düse oder Spitze (breiter oder schmaler im Durchmesser) an dem Einlass (3a), welches das erste, die destabilisierte Silicadispersion enthaltende Fluid einspeist. Bei Verwendung einer Düse zur Erhöhung der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion kann diese unter einem Druck von etwa 30 psi bis etwa 3000 psi, oder etwa 30 psi bis etwa 200 psi, oder etwa 200 psi bis etwa 3000 psi, oder etwa 500 psi bis etwa 2000 psi, oder einem relativen Druck, der mindestens 2 mal höher, oder 2 bis 100 mal höher als der Druck, der auf das Elastomerlatex enthaltende Fluid ausgeübt wird, bereitgestellt werden. Das zweite Fluid mit Elastomerlatex kann beispielsweise unter einem Druck im Bereich von etwa 20 psi bis etwa 30 psi bereitgestellt werden. Der Druck in dem ersten Fluidzufuhrsystem kann bis zu etwa 500 psi betragen.

[0045] Auf Grundlage der hier beschriebenen Produktionsvariablen, wie z. B. der Geschwindigkeit des Fluids aus der destabilisierten Teilchenaufschlämmung, der Geschwindigkeit des Latexfluids, der relativen Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids aus der destabilisierten Teilchenaufschlämmung und des Latexfluids, der Konzentration des Destabilisierungsmittels, wie etwa eines Salzes und/oder einer Säure, der SilicaKonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung, der Kautschukgewichtsprozent in dem Latex, der Ammoniakkonzentration in dem Latex, und/oder das Säure(falls vorhanden)-zu-Ammoniak-Verhältnis, ist es möglich, die Bildung einer festen oder halbfesten Silica enthaltenden kontinuierlichen Kautschukphase über einen Bereich von gewünschten Silicagehalten, zu steuern, zu erhalten, und/oder vorherzusagen. Somit kann der Prozess über einen optimierten Bereich von Variablen betrieben werden. Somit kann a) die Geschwindigkeit eines oder beider Fluide, b) das Volumenstromverhältnis der Fluide, c) der destabilisierte Zustand der Silica, d) die Konzentration teilchenförmiger Silica in der destabilisierten Silicadispersion, beispielsweise 6 bis 35 Gew.-%, und e) der Trockenkautschukgehalt des Latex, beispielsweise 10 bis 70 Gew.-%, das Vermischen unter hoher energetischer Wucht zulassen, um eine Invertierung des Elastomerlatex von der Flüssig- in die Festphase zu verursachen und die Silica in einem ausgewählten Silica:Kautschuk-Verhältnis gleichmäßig im Latex zu dispergieren, und damit eine Strömung einer festen oder halbfesten, Silica enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase zu bilden. Die Rückgewinnung des Stroms einer festen oder halbfesten, Silica enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase kann mit jeder herkömmlichen Technik zur Rückgewinnung eines festen oder halbfesten Materialflusses erreicht werden. Die Rückgewinnung kann die Einführung des festen oder halbfesten Stroms in einen Behälter oder Tank oder eine andere Haltevorrichtung vorsehen. Solche Behälter oder Haltebehälter können eine Lösung von Salz oder Säure oder beides enthalten, um eine weitere Koagulation des Produktes hin zu einem elastischeren Zustand zu bewirken. Die Rückgewinnung kann beispielsweise ein Transport oder das Pumpen des festen Stroms zu anderen Verarbeitungsbereichen oder Vorrichtungen zur Weiterverarbeitung darstellen, von welchen einige Optionen hier beschrieben sind. Die Rückgewinnung kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder im Batch-Prozess durchgeführt werden. Die ausströmende Seite der Reaktionszone ist vorzugsweise halb-begrenzt, und zur Atmosphäre hin offen, und die Strömung von festem oder halbfestem Elastomerkomposit wird vorzugsweise bei Umgebungsdruck rückgewonnen, um einen kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens zu ermöglichen.

[0046] Die Strömung einer festen Silica und Ruß enthaltenden kontinuierlichen Kautschukphase kann die Form von mehr oder weniger elastischen, seilartigen „Würmern“ oder Kügelchen aufweisen. Die feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase kann auf 130–150% ihrer ursprünglichen Länge gestreckt werden ohne zu brechen. In anderen Fällen kann eine halbfeste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase in Form einer nicht-elastischen, viskosen Paste oder eines gelartigen Materials vorliegen, das

elastische Eigenschaften entwickeln kann. In jedem Fall ist das Erzeugnis ein kohärenter, fließender Feststoff, dessen Konsistenz hochelastisch oder leicht elastisch und viskos sein kann. Das aus der Reaktionszone austretende Material kann eine im Wesentlichen konstante, und mit der laufenden Einspeisung des Elastomerlatex und der destabilisierten Dispersion von Silicafluiden in die Reaktionszone gleichlaufende Strömung sein. Die Verfahrensschritte, wie etwa die Herstellung der Fluide, können kontinuierlich, halbkontinuierlich oder im Batch-Prozess durchgeführt werden. Der resultierende Feststoff oder die halb feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase kann nachfolgend weiteren Verarbeitungsschritten unterzogen werden, einschließlich kontinuierlicher, halbkontinuierlicher oder Batch-Verfahren.

[0047] Die im Verfahren hergestellte feste oder halb feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase enthält Wasser oder eine andere wässrige Flüssigkeit, und die gelösten Stoffe der ursprünglichen Fluide, und enthalten beispielsweise von etwa 40 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% Wasser, oder 40 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% Wasser, oder von etwa 45 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% Wasser, oder von etwa 50 bis etwa 85 Gew.-% Wasser, oder von etwa 60 bis etwa 80 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flusses aus teilchenverstärktem Elastomerkomposit. Optional kann das Produkt nach Bildung der festen oder halb festen Silica und Ruß enthaltenden Kautschukphase mit solchen Wassergehalten geeigneten Entwässerungs- und Mastizierungsschritten sowie Compoundierungsschritten unterworfen werden, um gewünschte Kautschukeigenschaften zu entwickeln und Kautschukmischungen herzustellen. Weitere Einzelheiten des Verfahrens und anderer Nachbearbeitungsschritte sind nachstehend angegeben und können in jeder Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0048] Eine halb feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase kann in eine feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase überführt werden. Dies kann beispielsweise bewerkstelligt werden, indem man die halb feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase mechanischen Bearbeitungsschritten unterzieht, die die Entfernung von Wasser aus dem Komposit vorsehen und/oder durch das Stehenlassen des halb festen Materials für einen Zeitraum (z. B. nach der Rückgewinnung aus der Reaktionszone in einem Offline-Ort), beispielsweise für 10 Minuten bis 24 Stunden oder mehr, und/oder durch das Erhitzen der halb festen Silica und Ruß enthaltenden kontinuierlichen Kautschukphase zur Reduzierung des Wassergehalts (beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 50°C bis etwa 200°C); und/oder durch Behandlung des halb festen Materials mit Säure oder zusätzlicher Säure, wie in einem Säurebad, oder mit Salz oder zusätzlichem Salz, oder in einem Salzbad, oder mit einer Kombination von Säure und Salz, und dergleichen. Einer oder mehrere dieser Schritte oder alle Schritte können verwendet werden. In der Tat kann ein oder mehrere oder alle Schritt(e) als weitere(r) Verarbeitungsschritt(e) verwendet werden, selbst wenn eine feste Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase zunächst oder später zurückgewonnen wird.

[0049] Das Ausmaß der Destabilisierung der Silicaaufschlammung bestimmt zumindest teilweise die Menge an Silica, die im Silica-Elastomer-Komposit für eine gegebene Silica-Konzentration in der Silicaaufschlammung und einen gegebenen Trockenkautschukgehalt des Latex vorliegen können (z. B. eingeschlossen und gleichmäßig innerhalb des Komposits verteilt). Bei niedrigeren ausgewählten Ziel-Verhältnissen von Silica zu Kautschuk (beispielsweise 15 phr bis 45 phr) kann es sein, dass die Konzentration der Destabilisierungsmittel in der Silica-Aufschlammung nicht hoch genug ist um letztendlich eine schnelle Koagulation des Silica/Latex-Gemisches und Bildung einer festen oder halb festen Silica enthaltende kontinuierliche Kautschukphase zu bewirken. Zusätzlich stellt die Auswahl geeigneter Silica- und Kautschukkonzentrationen und geeigneter relativer Fluidflussraten einen weiteren Gesichtspunkt für die Bildung des festen oder halb festen Produkts dar. Beispielsweise kann es sein, dass bei relativ geringen Volumenstromverhältnissen von destabilisierter Aufschlammung zu Latex die Menge des Destabilisierungsmittels in der destabilisierten Silicaaufschlammung nicht ausreichend ist, um die schnelle Koagulation des Elastomerlatex in der Reaktionszone zu ermöglichen. Im Allgemeinen gilt, dass für einen gegebenen Elastomerlatex niedrigere Beladungen mit Silica durch die Erhöhung der Destabilisierung der Silicaaufschlammung und/oder durch Verringerung des Gewichtsprozentsatzes an Silica in der destabilisierten Aufschlammung erreicht werden können.

[0050] Wenn eine Silicadispersion destabilisiert wird, neigen die Silicateilchen dazu, auszuflocken. Wenn eine Silicadispersion zu stark destabilisiert wird, können die Silica aus der Lösung gefällt werden und für die Verwendung in bevorzugten Ausführungsformen nicht länger geeignet sein.

[0051] Wenn eine Destabilisierung auftritt, werden die Oberflächenladungen auf den Silica typischerweise nicht vollständig entfernt. Manchmal jedoch, wenn die Silicateilchen oder die Silicadispersion zur Destabilisierung behandelt wird/werden, kann es sein, dass der isoelektrische Punkt (IEP) von einem negativen Zetapotential zu einem positiven Zetapotential-Wert hin überschritten wird. Generell gilt für Silica, dass während einer

Destabilisierung die Nettoladung auf der Oberfläche der Silicateilchen reduziert wird und die Magnitude des Zetapotentials verringert wird.

[0052] Für höhere Silica:Kautschuk-Verhältnisse in dem Silica-Elastomer-Komposit kann man höhere Silica-konzentrationen in der destabilisierten Aufschlämmung wählen und/oder ein höheres Silicafluid:Latexfluid-Volumenstromverhältnis. Sobald die Silicaaufschlämmung destabilisiert wird und zunächst mit dem Latexfluid kombiniert wird, kann, wenn die Mischung nicht koaguliert, das Volumenstromverhältnis des ersten Fluids und des zweiten Fluids eingestellt werden, wie beispielsweise durch die Verringerung des Latex-Volumenstroms, was effektiv ein höheres Silica:Kautschuk-Verhältnis in dem Elastomerkomposit liefert. In diesem Schritt der Einstellung der vorhandenen Latexmenge ist, oder wird die Latexmenge eine Menge, die keine übermäßige Verdünnung der Konzentration des destabilisierenden Agens in der Gesamtmischung verursacht, so dass das gewünschte Produkt innerhalb der Verweilzeit in der Reaktionszone gebildet werden kann. Um ein gewünschtes Silica:Kautschuk-Verhältnis in dem Elastomerkomposit zu erhalten, stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Optional kann das Ausmaß der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung erhöht werden, wie beispielsweise durch die Verringerung der Magnitude des Zetapotentials der destabilisierten Silicaaufschlämmung (beispielsweise durch Zugabe von mehr Salz und/oder Säure). Als weitere Option kann die Silicakonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämmung beispielsweise eingestellt werden, indem die Silicakonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämmung erhöht oder verringert wird. Oder es kann optional ein Latex verwendet werden, der einen höheren Kautschukgehalt hat, oder ein Latex kann auf einen niedrigeren Kautschukgehalt verdünnt werden, oder die relative Flußrate des Latex kann erhöht werden. Als weitere Option kann die Flussrate und die Öffnungsgröße (wobei beides die Geschwindigkeit des Fluids oder der Fluide steuern oder beeinflussen kann) oder die relative Orientierung der beiden Fluidströme modifiziert werden, um die die Verweilzeit der vereinigten Fluide in der Reaktionszone zu verkürzen oder zu verlängern; und/oder an der Auftreffstelle des ersten Fluids auf das zweite Fluid kann das Ausmaß und die Art der Verwirbelung geändert werden. Irgendeine oder zwei oder mehrere dieser Optionen können verwendet werden, um die Prozessparameter zu justieren und ein vorherbestimmtes oder gewünschtes Silica:Kautschuk-Verhältnis in dem Elastomerkomposit zu erhalten.

[0053] Das Ausmaß oder der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung stellt einen wichtigen Faktor für der Bestimmung, welche Silica:Kautschuk-Verhältnisse in dem Silica-Elastomer-Komposit erreicht werden können, dar. Ein Destabilisierungsmittel, welches für die Destabilisierung der Silica in der Aufschlämmung verwendet wird, kann eine Rolle in der Beschleunigung der Koagulation der Elastomerlatexpartikel spielen, wenn die destabilisierte Silicaaufschlämmung in der Reaktionszone mit dem Elastomerlatex gemischt wird. Es wird vermutet, dass die Geschwindigkeit der Latexkoagulation in der Reaktionszone von der Konzentration des destabilisierenden Mittels in den vereinigten Fluiden abhängen kann. Es wurde beobachtet, dass man eine Schwellenwertkonzentration eines Destabilisierungsmittels in der Mischung der vereinigten Fluide zum Mischzeitpunkt bestimmen kann, die wirksam für die Herstellung einer festen oder halbfesten silicahaltigen kontinuierlichen Kautschukphase ist, wenn der Prozess zur Herstellung des Silica-Elastomer-Komposits unter verschiedenen Bedingungen betrieben wird. Ein Beispiel für die Auswahl und das Einstellen von Prozessbedingungen, um die Schwellenwertkonzentration zu erreichen und feste oder halb feste, Silica enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase zu erhalten, wird in den Beispielen unten beschrieben. Wenn die Schwellenwertkonzentration für eine gegebene Auswahl und Zusammensetzung von Fluiden, Volumenströmen und Geschwindigkeiten nicht erreicht oder überschritten wird, wird eine feste oder halb feste Silica enthaltende kontinuierliche Kautschukphase im Allgemeinen nicht hergestellt.

[0054] Die Mindestmenge an Destabilisierung der Silicaaufschlämmung (oder Destabilisierung der Teilchenaufschlämmung) wird durch eine Zetapotential-Magnitude von weniger als 30 mV (beispielsweise mit Zetapotentialen wie -29.9 mV bis etwa 29,9 mV, etwa -28 mV bis etwa 20 mV, etwa -27 mV bis etwa 10 mV, etwa -27 mV bis etwa 0 mV, -25 mV bis etwa etwa 0 mV, -20 mV bis etwa etwa 0 mV, -15 mV bis etwa etwa 0 mV, etwa -10 mV bis etwa 0 mV und dergleichen). Wenn die Teilchenaufschlämmung innerhalb dieses Zetapotentialbereiches destabilisiert worden ist, dann können die Silica in der destabilisierten Aufschlämmung in eine feste oder halb feste, silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase eingearbeitet werden, wenn sie mit dem Elastomerlatex kombiniert werden.

[0055] Während es wünschenswert sein kann, den Latex unter Scherbedingungen, wie sie vorhanden sind, wenn der Latex kontinuierlich in die Reaktionszone gepumpt wird, zu destabilisieren, bevor er mit der silicahaltigen Aufschlämmung kombiniert wird, ist es schwierig, das Latexfluid vorher zu destabilisieren, ohne daß eine vorzeitige Koagulation des Latex eintritt. Das in der destabilisierten Silicaaufschlämmung verwendete Destabilisierungsmittel kann jedoch in einer überschüssigen Menge vorhanden sein, um die Latexdestabilisierung zu verbessern und/oder die Verdünnung des Mittels abzuschwächen, sobald die destabilisierte Silicaaufschlämmung

mung und Latexfluid kombiniert werden. Als weitere Option, insbesondere bei hohen SilicaKonzentrationen (z. B. > 25 Gew.-% Silica in der Silicaaufschlammung), kann etwas zugesetztes Destabilisierungsmittel separat zur Mischung der destabilisierten Silicaaufschlammung und Elastomerlatex in der Reaktionszone zugesetzt werden, um die Latexkoagulation zu verbessern.

[0056] Ohne den Wunsch an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass das Herstellungsverfahren für das Silica-Elastomer-Komposit, wenn die zwei Fluide vereinigt werden und die Phaseninversion stattfindet, innerhalb von etwa zwei Sekunden oder weniger, wie etwa einem Bruchteil einer Sekunde, interpenetrierte kohärente Netzwerke aus Kautschukteilchen und Silicaaggregaten ausbildet, was in einem festen oder halbfesten Material resultiert, welches diese Netzwerke mit eingeschlossenem Wasser enthält. Solch eine schnelle Netzwerkbildung ermöglicht die kontinuierliche Herstellung einer festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase. Es wird theoretisch angenommen, dass scherinduzierte Agglomeration von Silicateilchen beim Passieren der destabilisierten Silicaaufschlammung durch die Einlaßdüse zur Vereinigung mit dem Elastomerlatex nützlich ist, um eine einzigartige, einheitliche Teilchenanordnung in Kautschuk-Masterbatches zu schaffen und die Silicateilchen im Kautschuk durch Heterokoagulation zwischen Silica- und Kautschukteilchen einzuschließen. Es wird ferner theoretisch angenommen, dass ohne ein solches interpenetriertes Netzwerk kein Komposit aus einer festen oder halbfesten kontinuierlichen, dispergierte Silicateilchen enthaltende Kautschukphase in der Form einer Schnecke oder fester Stücke entsteht, welche z. B. 40-95 Gew.-% Wasser einschließt, und bei nachfolgenden Entwässerungsverfahren, einschließlich einem Auspressvorgang und hohenergetischer mechanischer Bearbeitung, alle oder die meisten Silica einbehält.

[0057] Es wird theoretisch angenommen, dass die Bildung eines Silica-Netzwerkes zumindest teilweise durch die scherinduzierte Agglomeration der Silicateilchen bewirkt wird, während die destabilisierte Silicaaufschlammung mit hoher Geschwindigkeit über eine Druckdüse (**3a**) durch den ersten Einlass (**3**) in die Reaktionszone (**13**) geführt wird, wie in **Fig. 1** dargestellt. Dieser Prozess wird durch die Verminderung der Stabilität der Silica in der destabilisierten Aufschlammung erleichtert, wenn die Silicaaufschlammung destabilisiert worden ist (z. B. durch die Behandlung der Silicaaufschlammung mit Salz oder Säure oder beidem).

[0058] Es wird theoretisch angenommen, dass die Inversion des Latex von der Flüssig- zur Festphase aus verschiedenen Faktoren resultieren kann, einschließlich der scherinduzierten Koagulation aus der Vermischung mit dem Hochgeschwindigkeitsstrahl der destabilisierten Silicaaufschlammung, der Wechselwirkung der Silicaoberfläche mit den Latexkomponenten, ionischer oder chemischer Koagulation aus dem Kontakt mit der destabilisierungsmittelhaltigen Silicaaufschlammung, und einer Kombination dieser Faktoren. Zur Bildung des Kompositmaterials, welches das interpenetrierte Silicanetzwerk und Kautschuknetzwerk umfasst, sollten sowohl die Geschwindigkeiten jeglicher Netzwerkformation als auch die Mischgeschwindigkeit abgestimmt werden. So läuft beispielsweise Agglomeration und Netzwerkformation unter Scherbedingungen bei Verwendung hoch destabilisierter Silicaaufschlammungen bei hohen Salzkonzentrationen in der Aufschlammung schnell ab. In diesem Fall werden die Volumenströme und die Geschwindigkeiten so eingestellt, daß der Latex eine hohe Koagulationsgeschwindigkeit zur Bildung des interpenetrierten Silica/Kautschuk-Netzwerks hat. Bei leicht destabilisierten Silicaaufschlammungen sind die Formationsraten langsamer.

[0059] Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung eines partikelverstärkten Elastomerkomposits beinhaltet ein Einspeisen eines kontinuierlichen Fluidstroms, welches zumindest Elastomerlatex enthält (manchmal bezeichnet als das zweite Fluid), durch den Einlass **11** (**Fig. 1**(a), (b), und/oder (c)) in eine Reaktionszone **13** mit einer volumetrischen Flussrate von etwa 20 l/h bis etwa 1900 l/h. Das Verfahren umfasst weiterhin das Einspeisen eines kontinuierlichen Stroms eines weiteren Fluids, welches eine destabilisierte Teilchendisersion umfasst, durch den Einlass **3** (manchmal bezeichnet als das erste Fluid) unter Druck, was durch Düsen spitzen erreicht werden kann (in **Fig. 1**, bei **3a**), mit einer volumetrischen Flussrate von 30 l/h bis 1700 l/h. Der destabilisierte Zustand der Teilchendisersion und das Aufeinandertreffen der beiden (an den Einlässen **3** und **11** eingeführten) Fluidströme unter hochenergetischen Bedingungen, die dadurch entstehen, dass das erste Fluids als Hochgeschwindigkeitsstrahl (beispielsweise etwa 6 m/s bis etwa 250 m/s) eingeführt wird und auf den langsameren (beispielsweise 0,4 bis 11 m/s) Latexstrom beim Eintritt in die Reaktionszone in einem in etwa senkrechtem Winkel zur Strömungsrichtung des Hochgeschwindigkeitstrahls des ersten Fluids trifft, bewirken effektiv die innige Vermischung der Teilchen (z. B. Silica und Ruß) mit dem Latexstrom, wodurch eine gleichmäßige Verteilung von Teilchen in dem Strom aus fester Silica und Ruß enthaltender kontinuierlicher Kautschukphase aus dem Auslaß der Reaktionszone gefördert wird.

[0060] Optional kann der durch den Einlass **11** eingebrachte Elastomerlatex zum Beispiel ein Gemisch aus zwei oder mehr Latizes sein, wie beispielsweise ein Gemisch aus zwei oder mehreren synthetischen Latizes. Optional können die Vorrichtungen in den Figuren (a), (b) und/oder (c) derart modifiziert sein, dass sie einen

oder mehrere zusätzliche Einlässe aufweisen, um andere Komponenten in die Reaktionszone einzuspeisen, wie beispielsweise eine oder mehrere zusätzliche Latizes. Zum Beispiel kann in **Fig. 1(c)** neben der Verwendung des Einlasses **11** der Einlass **14** verwendet werden, um einen weiteren Latex einzuführen. Die ein oder mehr zusätzlichen Einlässe können sequentiell zueinander sein, oder in jeder Orientierung zueinander oder benachbart sein, solange das durch den Einlaß/Einlässe eingeführte Material (beispielsweise Latex) ausreichend Zeit hat zu dispergieren oder in die resultierende Strömung eingebracht zu werden. In WO 2011/034587, die hierin in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen wird, liefern **Fig. 1**, **Fig. 2A** und **Fig. 2B** Beispiele für zusätzliche Einlässe und deren Orientierungen, die für die Verwendung mit Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung angepasst werden können. In einem besonderen Beispiel kann ein Einlass einen Strom einspeisen, der Naturkautschuklatex enthält, und ein zusätzlicher Einlass kann einen synthetischen Elastomerkautschuk einspeisen, und diese Latexströme werden mit dem Strom der destabilisierten Silicadispersion kombiniert, um einen Strom aus einer festen oder halbfesten silicahaltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu bilden. Wenn mehr als ein Einlass für die Einführung des Elastomerlatex verwendet wird, können die Strömungsgeschwindigkeiten gleich oder verschieden voneinander sein.

[0061] **Fig. 2** stellt ein Beispiel dar, worin in einem Blockdiagramm die verschiedenen Schritte dargestellt sind, die bei der Bildung des Elastomerkomposits auftreten können. Wie in **Fig. 2** gezeigt ist, wird die destabilisierte Dispersion aus Silica umfassenden Teilchen (erstes Fluid) **100** in die Reaktionszone **103** eingebracht, und das Fluid mit dem Elastomerlatex (zweites Fluid) **105** wird ebenfalls in die Reaktionszone eingespeist. Optional kann eine Strömung der festen oder halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase aus der Reaktionszone **103** austreten und optional in eine Auffangzone **116** eingebracht werden (z. B. ein Auffangtank, mit oder ohne die Zugabe einer Salz- oder Säurelösung zur Verbesserung der Koagulation von Kautschuk und Bildung von Silica/Kautschuk-Netzwerken); und kann wahlweise direkt oder nach der Abzweigung zu einer Haltezone **116** in eine Entwässerungszone **105** eingebracht werden; optional in einen kontinuierlichen Mixer/Compounder **107** eingebracht werden; optional in eine Mühle **109** eingebracht werden (beispielsweise offene Mühle, auch als Walzenmühle bezeichnet); zusätzlichen Mahlvorgängen **111** unterworfen werden (gleich oder verschiedene Bedingungen wie Mühle **109**) (wie beispielsweise gleicher oder unterschiedlicher Energieeintrag); optionalem Mischen durch den Mischer **115** unterzogen werden; und/oder unter Verwendung eines Granulators **117** granuliert werden, und anschließend wahlweise unter Verwendung einer Ballenpresse **119** zu Ballen geformt werden, und wahlweise unter Verwendung eines zusätzlichen Mixers **121** gebrochen werden.

[0062] Im Hinblick auf die Silica kann/können in jeder Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine oder mehrere Arten von Silica oder eine beliebige Kombination von Silica verwendet werden. Geeignete Silica zur Verstärkung von Elastomerkomposite können durch eine BET Oberfläche von etwa 20 m²/g bis etwa 450 m²/g etwa 30 m²/g bis etwa 450 m²/g; etwa 30 m²/g bis etwa 400 m²/g; oder etwa 60 m²/g bis etwa 250 m²/g charakterisiert sein; und für Schwerlastfahrzeug-Reifenauflflächen gilt eine bevorzugte BET-Oberfläche von etwa 60 m²/g bis etwa 250 m²/g oder zum Beispiel von etwa 80 m²/g bis etwa 200 m²/g. Hoch dispergierbare gefällte Silica können in dem vorliegenden Verfahren als Füllstoff verwendet werden. Unter hoch dispergierbaren gefällten Silica („HDS“) versteht man jene Silica, die eine ausgeprägte Fähigkeit zur Desagglomeration und Dispersion in einer elastomeren Matrix zeigen. Solche Bestimmungen können in bekannter Weise durch Elektronen- oder Lichtmikroskopie an Dünnschnitten von Elastomerkompositen erfolgen. Beispiele kommerzieller Handelssorten 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 S. A., Hi-Sil® EZ 160G Silica von PPG Industries, Inc., und Zeopol® 8741 oder 8745 Silica von der JM Huber Corporation. Konventionelle, nicht-HDS gefällte Silica können ebenfalls verwendet werden. Beispiele kommerzieller Handelssorten konventionell gefällter Silica umfassen 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 die Hubersil® 161 Silica von der JM Huber Corporation. Hydrophobe, gefällte, mit durch Silankupplungsreagenzien oberflächenmodifizierte Silica können ebenfalls verwendet werden. Beispiele kommerzieller Handelssorten hydrophober, gefällter Silica umfassen Agilon® 400, 454, 458 oder Silica von PPG Industries, Inc. und Coupsil Silica von Evonik Industries, beispielsweise Coupsil 6109 Silica.

[0063] Typischerweise weisen die Silica (z. B. Silicateilchen) einen Silica-Gehalt 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 etwa 20 Gew.-% bis ungefähr 100 Gew.-% auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Teilchen. Jede der Silica kann chemisch funktionalisiert sein, z. B. mit gebundenen oder adsorbierten chemischen Gruppen, wie beispielsweise gebundenen oder adsorbierten organische Gruppen. Jede Kombination von Silica kann verwendet werden. Die Silica, die die Silicaaufschläm-

mung und/oder destabilisierte Silicaaufschlammung bildet, kann teilweise oder ganz eine Silica mit einer hydrophoben Oberfläche, die eine hydrophobe Silica oder eine Silica, die durch Behandlung der Oberfläche (z. B. chemische Behandlung) hydrophob wird, sein kann. Die hydrophobe Oberfläche kann durch chemisches Modifizieren der Silicateilchen mit hydrophobierenden Silanen ohne ionische Gruppen, z. B. Bis-triethoxysilylpropyltetrasulfid erhalten werden. Eine solche Oberflächenreaktion auf Silica kann in einem separaten Verfahrensschritt vor der Dispersion oder in-situ in einer Silicadispersion durchgeführt werden. Die Oberflächenreaktion reduziert die Silanoldichte auf der Silicaoberfläche, wodurch die ionische Ladungsdichte des Silicateilchens in der Aufschlammung reduziert wird. Geeignete hydrophobe, oberflächenbehandelte Silicateilchen zur Verwendung in Dispersionen können von kommerziellen Quellen, wie Agilon® 454 Silica und Agilon® 400 Silica von PPG Industries bezogen werden. Silicadispersionen und destabilisierte Silicadispersionen können unter Verwendung von Silicateilchen mit geringer Oberflächen-Silanoldichte hergestellt werden. Solche Silica können bei Temperaturen von über 150°C durch Dehydroxylierung erhalten werden, beispielsweise mittels eines Kalzinierungsverfahrens.

[0064] Jede verstärkende oder nicht verstärkende Sorte von Ruß kann ausgewählt werden, um die gewünschte Eigenschaft in der endgültigen Kautschukzusammensetzung zu ergeben. Beispiele für verstärkende Sorten sind N110, N121, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358, und N375. Beispiele für halbverstärkende Sorten sind N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787 und/oder N990.

[0065] Der Ruß kann eine beliebige STSA aufweisen, wie etwa im Bereich von 10 m²/g bis 250 m²/g, 11 m²/g bis 250 m²/g, 20 m²/g bis 250 m²/g oder höher, zum Beispiel mindestens 70 m²/g, wie beispielsweise von 70 m²/g bis 250 m²/g, oder 80 m²/g bis 200 m²/g oder von 90 m²/g bis 200 m²/g oder von 100 m²/g bis 180 m²/g, von 110 m²/g bis 150 m²/g, von 120 m²/g bis 150 m²/g und dergleichen. Optional kann der Ruß eine Iodzahl (I₂ Nr.) von etwa 5 bis etwa 35 mg I₂/g Ruß aufweisen (gemäß ASTM D1510). Der Ruß kann einen Ofenruß oder ein Kohlenstoffprodukt sein, welches siliziumhaltige Spezies und/oder metallhaltigen Spezies und dergleichen enthält. Der Ruß kann für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ein Mehrphasenaggregat umfassend mindestens eine Kohlenstoffphase und mindestens eine metallhaltige Spezies-Phase oder siliciumhaltige Spezies-Phase (auch als siliziumbehandelter Ruß bekannt, wie etwa ECOBLACK™ Materialien der Cabot Corporation). Wie bereits erwähnt, kann der Ruß ein Kautschukruß, und insbesondere ein verstärkende Sorte von Ruß oder eine halbverstärkende Sorte von Ruß sein. Die Iodzahl (I₂ Nr.) wird gemäß ASTM-Testverfahren D1510 bestimmt. STSA (statistische Dicke-Oberfläche) wird auf Grundlage des ASTM-Testverfahrens D-5816 (gemessen durch Stickstoffadsorption) bestimmt. OAN basiert auf der Bestimmung über ASTM D1765-10. Carbon Black erhältlich unter den Handelsmarken Regal®, Black Pearls®, Spheron®, Sterling®, Emperor®, Monarch®, Shoblack™ und Vulcan® von der Cabot Corporation, die Raven®, Statex®, Furnex®- und Neotex®-Handelsmarken und die CD und HV Serien der Fa. Columbian Chemicals und die Corax®, Durax®, Ecorax® und Purex® Marken und die CK Serie erhältlich von der Fa. Evonik (Degussa) Industries, und andere Füllstoffe, die zur Verwendung in Kautschuk- oder Reifenanwendungen geeignet sind, können auch in verschiedenen Ausführungsformen genutzt werden. Geeignete chemisch funktionalisierte Ruße umfassen jene, wie in WO 96/18688 und US 2013/0165560 offenbart, deren Offenbarungen hiermit durch Bezugnahme aufgenommen werden. Mischungen aus jedem beliebigen dieser Ruße können verwendet werden.

[0066] Der Ruß kann ein oxidiertes Ruß sein, beispielsweise voroxidiert unter Verwendung eines Oxidationsmittels. Oxidationsmittel umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Luft; Sauerstoffgas; Ozon; NO₂ (einschließlich Mischungen aus NO₂ und Luft); Peroxide, wie etwa Wasserstoffperoxid; Persulfate, einschließlich Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat; Hypohalogenite, wie etwa Natriumhypochlorit; Halogenite; Halogenate; oder Perhalogenate (wie Natriumchlorit, Natriumchlorat, oder Natriumperchlorat); oxidierende Säuren, wie etwa Salpetersäure; und Übergangsmetall-haltige Oxidationsmittel, wie etwa Permanganat Salze, Osmiumtetroxid, Chromoxide oder Cerammoniumnitrat. Mischungen von Oxidationsmitteln können verwendet werden, insbesondere Gemische aus gasförmigen Oxidationsmitteln, wie Sauerstoff und Ozon. Daneben können Ruße verwendet werden, die durch die Anwendung anderer Oberflächenmodifikationsverfahren zur Einführung ionischer oder ionisierbarer Gruppen auf eine Pigmentoberfläche, wie etwa Chlorierung und Sulfonierung, hergestellt wurden. Verfahren, die verwendet werden können um voroxidierte Ruße herzustellen, sind im Stand der Technik bekannt und verschiedene Arten von oxidiertem Ruß sind im Handel erhältlich.

[0067] Ferner kann die Silicaaufschlammung und/oder destabilisierte Silicaaufschlammung optional eine geringe Menge (10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Teilchen) von beliebigen nicht-Silica und nicht-Rußteilchen, wie zum Beispiel Zinkoxid oder Calciumcarbonat oder andere teilchenförmige Materialien, die in Kautschukzusammensetzungen nützlich sind, enthalten.

[0068] Die Silica können gemäß jedem beliebigen Verfahren in wässriger Flüssigkeit dispergiert werden, die dem Fachmann auf dem Gebiet geläufig sind. Eine Dispersion von teilchenförmigen Silica kann einer mechanischen Bearbeitung unterzogen werden, beispielsweise um die Partikelgröße zu reduzieren. Dies kann vor oder während oder nach der Destabilisierung der Dispersion durchgeführt werden und zu einem geringen oder großen Teil zur Destabilisierung der Dispersion beitragen. Die mechanische Bearbeitung kann Vermahlen, Brechen, Zerkleinern, Zerschlagen oder Fluidverarbeitungsverfahren unter hohen Scherkräften, oder beliebige Kombinationen davon umfassen oder beinhalten.

[0069] Zum Beispiel kann eine Silicaaufschlammung durch Dispergieren von Silica in einer Flüssigkeit mittels eines Mahlverfahrens hergestellt werden. Ein solcher Mahlvorgang reduziert die Größe der meisten Silicaagglomerate (beispielsweise über 80 Vol.-%) in der Flüssigkeit auf unter 10 Mikrometer und vorzugsweise unter 1 Mikrometer, dem typischen Größenbereich kolloidaler Partikel. Das Fluid kann Wasser, eine wässrige Flüssigkeit oder eine nicht-wässrige polare Flüssigkeit sein. Die Aufschlammung kann zum Beispiel von etwa 6 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% Silica enthaltende Teilchen umfassen, bezogen auf das Gewicht der Aufschlammung. Die Größe der Silicateilchen kann unter Verwendung einer Lichtstreuungstechnik bestimmt werden. Eine solche Aufschlammung hat, wenn sie in Wasser unter Verwendung von Silicateilchen mit niedrigen Restsalzgehalt bei einem pH-Wert von 6 bis 8 hergestellt wurde, typischerweise eine Zetapotential-Magnitude von höher als oder gleich 30 mV und zeigt eine gute Stabilität gegenüber Aggregation, Gelieren, und Abscheidung in einem Vorratstank unter langsamem Rühren (z. B. Rührgeschwindigkeit von unter 60 U/min). Da gut vermahlene Silicateilchen im Allgemeinen aufgrund hoher negative Ladungen auf den Silica in Wasser bei einem pH-Wert von etwa 7 stabil sind, werden generell sehr hohe Scherkräfte benötigt, um die Abstoßungsenergiebarriere zwischen den Teilchen zu überwinden und die Teilchenagglomeration zu induzieren.

[0070] In einem beispielhaften Verfahren unter Verwendung von Silica, wie etwa HDS Granulat, können die Silica mit Wasser kombiniert werden, und die resultierende Mischung durch eine Kolloidmühle, Rohrmühle oder dergleichen geleitet, um ein Dispersionsfluid zu bilden. Dieses Fluid wird dann in einen Homogenisator geleitet, der den Füllstoff in der Trägerflüssigkeit noch feiner dispergiert, um die Aufschlammung zu bilden. Beispielhafte Homogenisatoren umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf das Microfluidizer-System, im Handel erhältlich von der Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA). Ebenfalls geeignet sind Homogenisatoren wie die Modelle MS 18, MS45 und MC120 und Serienhomogenisatoren erhältlich von der Fa. APV Homogenisator Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA). Andere geeignete Homogenisatoren sind im Handel erhältlich und werden den Fachleuten auf dem Gebiet angesichts der Vorteile der vorliegenden Offenbarung ersichtlich. Der optimale Betriebsdruck über einen Homogenisator hinweg kann von der tatsächlichen Vorrichtung, dem Silica-Typ und/oder dem Silicagehalt abhängen. Zum Beispiel kann ein Homogenisator bei einem Druck von etwa 10 psi bis etwa 5000 psi oder höher, beispielsweise von etwa 10 psi bis etwa 1000 psi, etwa 1000 psi bis etwa 1700 psi, etwa 1700 psi bis etwa 2200 psi, etwa 2200 psi bis etwa 2700 psi, etwa 2700 psi bis etwa 3300 psi, etwa 3300 psi bis etwa 3800 psi, etwa 3800 psi bis etwa 4300 psi, oder etwa 4300 psi bis etwa 5000 psi betrieben werden. Wie bereits erwähnt, wird die Dispersion teilchenförmiger Silica destabilisiert, bevor das Masterbatch-Verfahren durchgeführt wird, und die Dispersion kann durch Ausführung eine der hier erwähnten Techniken vor, während oder nach einer Vermahlung oder einem ähnlichem mechanischem Prozess destabilisiert werden.

[0071] Je nach Nass-Masterbatch-Verfahren kann eine hohe Silicakonzentration in der Aufschlammung verwendet werden, um die Maßnahmen zur Entfernung von überschüssigem Wasser oder einem anderen Träger zu reduzieren. Für die destabilisierte Dispersion von Silicateilchen kann die verwendete Flüssigkeit Wasser oder eine andere wässrige Flüssigkeit oder ein anderes Fluid sein. Für die destabilisierte Dispersion können beispielsweise von etwa 6 Gewichtsprozent bis etwa 35 Gewichtsprozent, von etwa 6 Gewichtsprozent bis etwa 9 Gewichtsprozent, von etwa 9 Gewichtsprozent bis etwa 12 Gewichtsprozent, von etwa 12 Gewichtsprozent bis etwa 16 Gewichtsprozent, von etwa 10 Gewichtsprozent bis etwa 28 Gewichtsprozent, von etwa 16 Gewichtsprozent bis etwa 20 Gewichtsprozent, von etwa 20 Gewichtsprozent bis etwa 24 Gewichtsprozent, von etwa 24 Gewichtsprozent bis etwa 28 Gewichtsprozent, oder von etwa 28 Gewichtsprozent bis etwa 30 Gewichtsprozent Füllstoff eingesetzt werden, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion. Für die destabilisierte Dispersion kann eine höhere Silica-Konzentration Vorteile haben. Zum Beispiel kann die Silica-Konzentration in der destabilisierten Aufschlammung mindestens 10 Gewichtsprozent oder mindestens 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Aufschlammung, sein (zum Beispiel etwa 12 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% oder etwa 15,1 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% oder etwa 20 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%), wodurch unter anderem die Vorteile, wie etwa verringerte Abwassermengen, erhöhte Produktionsraten und/oder eine Verringerung der für den Prozess benötigten Anlagengröße bereitgestellt werden. Die Fachleute auf dem Gebiet werden angesichts der Vorteile dieser Offenbarung erkennen, daß die Silica-Konzentration (in Gewichtsprozent) der Silicaaufschlammung (und in der destabilisierten Siliciumoxidaufschlammung) mit an-

deren Prozessvariablen während des Nassverfahrens abgestimmt werden sollte, um das gewünschte Silica:Kautschuk-Verhältnis (in phr) im Endprodukt zu erhalten.

[0072] Details einer Silica umfassenden Dispersion sind weiter unten beschrieben. Im Allgemeinen kann eine Dispersion ein Material sein, welches mehr als eine Phase umfasst, wobei mindestens eine der Phasen aus fein unterteilten Phasendomänen besteht oder diese umfasst oder beinhaltet, optional im kolloidalen Größenbereich. Eine Dispersion oder Aufschlämmung, die Silica oder Silica-Dispersion enthält, kann als eine stabile Aufschlämmung aus teilchenförmigem Silica in wässriger Flüssigkeit hergestellt werden, wobei die Ladung an der Oberfläche des Partikels die Teilchenagglomeration verhindert und die Dispersion dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Zetapotential-Magnitudo von 30 mV oder größer als 30 mV aufweist. In solchen Dispersionen bleiben die Silicateilchen im Bezug auf Aggregation und Koaleszenz in stabiler Dispersion und/oder Suspension, beispielsweise für mindestens 8 Stunden. Eine stabile Dispersion kann dadurch gekennzeichnet sein, dass eine konstante Partikelgröße beibehalten wird, und dass sich die Teilchen nicht absetzen oder gelieren, oder eine sehr lange Zeit benötigen, um sich unter langsamem oder periodischem Rühren merklich abzusetzen, beispielsweise 8 Stunden oder 12 Stunden oder 24 Stunden oder 48 Stunden. Zum Beispiel kann im Allgemeinen bei kolloidalen Silicateilchen, die gut in wässriger Flüssigkeit dispergiert sind, Stabilität bei einem pH-Wert von 8 bis 10 beobachtet werden. Weiterhin verbleiben die Silicateilchen unter langsamem Rühren der Dispersion in suspendierter Form in dem Fluid, aufgrund der Teilchenoberflächenladung, der Teilchenoberflächenpolarität, dem pH, der ausgewählten Teilchenkonzentration, der Teilchenoberflächenbehandlung, und Kombinationen davon. Die Flüssigkeit kann Wasser sein oder dieses umfassen, eine wässrige Mischung, oder eine mit Wasser mischbare oder teilweise mischbare Flüssigkeit, wie beispielsweise verschiedene Alkohole, Ether und andere niedermolekulare wassermischbare Lösungsmittel, vorzugsweise mit C₁-C₅-organischen Gruppen (z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Ethylether, Aceton, und dergleichen). Wie oben angegeben, kann die Dispersion beispielsweise etwa 6 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%, etwa 10 Gew.-% bis etwa 28 Gew.-%, etwa 12 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, oder etwa 15 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% Silica enthaltende Teilchen umfassen, bezogen auf das Gewicht der Dispersion.

[0073] Eine stabile Dispersion kann eine kolloidale Dispersion sein. Im Allgemeinen kann eine kolloidale Dispersion oder Kolloid eine Substanz sein, in der dispergierte Teilchen in einer anderen Substanz suspendiert sind. Die dispergierte-Phase-Teilchen haben einen Durchmesser von etwa etwa 1 Nanometer bis etwa 1000 Nanometer und typischerweise etwa 100 Nanometer bis etwa 500 Nanometer. In einer stabilen kolloidalen Dispersion sind Teilchengröße, Dichte und Konzentration dergestalt, dass die Schwerkraft die Absetzung der Teilchen aus der Dispersion nicht in einfacher Weise bewirken kann. Kolloide mit einer Zetapotential-Magnitudo von 30 mV oder mehr werden allgemein als stabile kolloidale Systeme angesehen. Eine Verminderung der Stabilität der Teilchen (beispielsweise Silica) in einem Kolloid oder einer Dispersion durch Ladungsstabilisierung kann über die Verminderung der Zetapotential-Magnitudo gemessen werden. Die Teilchengröße kann durch ein Lichtstreuungsverfahren gemessen werden.

[0074] Eine destabilisierte Silicadispersion oder destabilisierte Teilchendispersion kann als Dispersion von Silica in einem Fluid verstanden werden, in dem abgeschwächte Teilchen-Teilchen-Abstoßungskräfte ein Clustern von Teilchen ermöglichen und die Bildung eines Silicateilchen-Teilchen Netzwerkes oder Gels, sobald die destabilisierte Dispersion Scherkräften in wirksamem Ausmaß ausgesetzt wird. In bestimmten Fällen kann eine mechanische Scherung die Destabilisierung von Silicadispersionen und Clusterbildung von Silicateilchen verursachen. Je höher der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung, desto geringer ist die Scherung, die für die Aggregation der Teilchen benötigt wird, und desto höher die Geschwindigkeit der Teilchenaggregation. Für eine destabilisierte Dispersion kann die Dispersion von etwa 6 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% teilchenförmiges Silica umfassen (bezogen auf das Gewicht der Dispersion), beispielsweise von etwa 8 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%, von etwa 10 Gew.-% bis etwa 28 Gew.-%, von etwa 12 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, von etwa 15 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%. Die wässrige Flüssigkeit in der destabilisierten Dispersion von Silicateilchen kann Wasser sein oder dieses umfassen, eine wässrige Mischung, oder eine mit Wasser mischbare oder teilweise mischbare Flüssigkeit, wie beispielsweise verschiedene Alkohole, Ether und andere niedermolekulare wassermischbare Lösungsmittel, vorzugsweise mit C₁-C₅-organischen Gruppen (z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Ethylether, Aceton, und dergleichen). Um Silica-Elastomer-Komposite zu bilden, wird die Stabilität der Silicateilchen in einer Aufschlämmung oder Dispersion reduziert (d. h. es wird destabilisiert), indem die elektrostatische Energiebarriere zwischen den Teilchen durch Zugabe einer wirksamen Menge eines Destabilisierungsmittels, wie etwa Säure oder Salz oder beidem, gesenkt wird, bevor die Aufschlämmung mit Latex gemischt wird. Ein Destabilisierungsmittel kann entsprechend seiner Fähigkeit ausgewählt werden, die abstoßende Teilchenwechselwirkung zwischen Teilchenoberflächen, die die Teilchenagglomeration im Fluid verhindert, zu vermindern.

[0075] Eine destabilisierte Dispersion aus Silica oder eine destabilisierte Dispersion, die Silica umfasst kann erhalten werden, indem der pH der Dispersion bis zu einem Wert nahe des isoelektrischen Punktes (etwa pH 2 für typische hydrophile Silica) gesenkt wird. Zum Beispiel kann die Destabilisierung von Silica durch Zugabe von Säure erreicht werden, um den pH der Dispersion von teilchenförmigen Silica auf 2 bis 4 zu senken, wodurch die Zetapotential-Magnitude der Dispersion auf weniger als 30 mV vermindert wird, wie beispielsweise auf unter etwa 28 mV (z. B. Zetapotential-Magnitude von etwa 18 mV bis etwa 6 mV für Ameisensäure als Destabilisierungsmittel). Die Zugabe von Säure und/oder Salz in Silicaaufschlämmung kann wirksam die Stabilität von in Wasser dispergierten Silicateilchen reduzieren. Die molare Konzentration der Säure oder des Salzes ist in der Regel der dominierende Faktor, der das Zetapotential der destabilisierten Silicaaufschlämmung bestimmt. Im Allgemeinen kann eine ausreichende Menge an Säure oder Salz oder beidem verwendet werden, um die Zetapotential-Magnitude der Silicaaufschlämmung auf weniger als 30 mV, wie beispielsweise 28 mV oder weniger, bevorzugt 25 mV oder weniger, vermindern um eine halb feste oder feste, silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase herzustellen.

[0076] Die Menge an Säure, die verwendet wird, um die Siliziumdioxid-Dispersion zu destabilisieren, kann eine Menge sein, bei der eine Zetapotential-Magnitude in der destabilisierten Dispersion von weniger als 30 mV, wie beispielsweise 28 mV oder weniger oder 25 mV oder niedriger, erhalten wird. Die Säure kann mindestens eine organische oder anorganische Säure sein. Die Säure kann Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, oder beliebige Kombinationen davon sein oder umfassen. Die Säure kann eine C₁- bis C₄-Alkyl-enthaltende Säure sein oder umfassen. Die Säure kann eine sein oder enthalten, die ein Molekulargewicht oder ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von unter 200, wie beispielsweise unterhalb von 100 MW oder unterhalb von 75 MW, oder von etwa 25 MW bis 100 MW, aufweist. Die Menge der Säure kann variieren und hängt von der destabilisierten Silicadispersion ab. Die Menge der Säure kann zum Beispiel von etwa 0,8 Gew.-% bis etwa 7,5 Gew.-%, beispielsweise von etwa 1,5 Gew.-% bis etwa 7,5 Gew.-% oder mehr sein (bezogen auf das Gesamtgewicht des Fluids, das die Silicadispersion umfasst). Wenn eine Säure als einziges Destabilisierungsmittel verwendet wird, kann die Menge an Säure eine Menge sein, die den pH-Wert der Silicadispersion um mindestens 2 pH-Einheiten, oder auf mindestens einen pH-Wert von 5 oder niedriger, oder auf den pKa Bereich der verwendeten Säure(n) absenkt, um die Ladungswechselwirkungen zwischen den Teilchen zu reduzieren.

[0077] Eine destabilisierte Dispersion kann durch Behandeln einer Dispersion erhalten werden, die Silica mit einem Destabilisierungsmittel umfassend ein oder mehr Salz(e) umfasst, um das Zetapotential der Aufschlämmung auf den oben beschriebenen Bereich zu einzustellen. Das Salz kann mindestens ein Metallsalz (beispielsweise aus der Gruppe 1, 2, 13 oder Metalle) sein oder umfassen. Das Salz kann ein Calciumsalz, Magnesiumsalz oder Aluminiumsalz sein oder umfassen. Beispielhafte Gegenionen umfassen Nitrat, Acetat, Sulfat, Halogen-Ionen, wie Chlorid, Bromid, Iodid und dergleichen. Die Menge an Salz kann zum Beispiel von etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% oder mehr, beispielsweise von etwa 0,5 oder 1 Gew.-% bis etwa 1,6 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Fluids, das die Silicadispersion umfasst).

[0078] Eine Kombination von mindestens einem Salz und/oder mindestens eine Säure kann verwendet werden, um die silicahaltige Dispersion zu destabilisieren.

[0079] Wenn die destabilisierte silicahaltige Dispersion mit der Zugabe von mindestens einem Salz erreicht wird, kann die Salzkonzentration in der destabilisierten Dispersion von etwa 10 mM bis etwa 160 mM betragen, oder andere Beträge oberhalb oder unterhalb dieses Bereiches.

[0080] Wenn die destabilisierte silicahaltige Dispersion mit der Zugabe von mindestens einer Säure erreicht wird, kann die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion etwa 200 mM bis etwa 1000 mM betragen, beispielsweise etwa 340 mM bis etwa 1000 mM, oder andere Beträge oberhalb oder unterhalb dieses Bereiches.

[0081] Eine destabilisierte Dispersion kann unter Verwendung von Silicateilchen hergestellt werden, die derart behandelt wurden, dass sie eine geeignete Menge an oberflächenfunktionellen Gruppen mit positiven Ladungen tragen, so daß die Nettoladungen auf der Silicaoberfläche in ausreichendem Maße reduziert wurden, um die Zetapotential-Magnitude der Dispersion auf unter 30 mV zu verringern. Als Ergebnis einer solchen Oberflächenbehandlung kann die Nettoladung auf der Silicaoberfläche positiv anstatt negativ sein. Die positiv geladene funktionelle Gruppe kann an die Silicaoberfläche durch chemische Bindung oder physikalische Adsorption eingebracht 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 Amin enthaltende Moleküle und basische Aminosäuren auf der Silicaoberfläche zu adsorbieren. Es wird theoretisch angenommen, dass eine positive Nettoladung auf Silica-

Partikeloberflächen die Koagulation des Latex, welcher negativ geladene Kautschukteilchen umfasst, mittels Heterokoagulation verbessern kann.

[0082] In Bezug auf das „zweite Fluid“, das mindestens einen Elastomerlatex enthält, kann dieses Fluid einen oder mehr Elastomerlatices umfassen. Ein Elastomerlatex kann als eine stabile kolloidale Dispersion von Kautschuk betrachtet werden und kann zum Beispiel von etwa 10 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% Kautschuk bezogen auf das Latex-Gesamtgewicht enthalten. Der Kautschuk kann beispielsweise in einem Fluid, wie Wasser oder einer anderen wässrigen Flüssigkeit, dispergiert werden. Der Gehalt an wässriger Flüssigkeit in diesem Fluids (oder der Wassergehalt) kann 40 Gew.-% oder mehr, wie etwa 50 Gew.-% oder mehr, oder 60 Gew.-% oder mehr, oder 70 Gew.-% oder höher, beispielsweise von etwa 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Fluids, das wenigstens einen Elastomerlatex umfasst. Geeignete Elastomerlatices umfassen sowohl natürliche als auch synthetische Elastomerlatices und Latexmischungen. Elastomerlatex kann beispielsweise durch Polymerisieren eines Monomers wie Styrol, welches mit oberflächenaktiven Stoffen emulgiert wurde, synthetisch hergestellt werden. Der Latex sollte für das ausgewählte Nass-Masterbatch-Verfahren und den beabsichtigten Zweck oder die Anwendung des endgültigen Kautschukprodukts geeignet sein. Die Auswahl eines geeigneten Elastomerlatex oder einer geeignete Mischung aus Elastomerlatices zur Verwendung in den hier offenbarten Verfahren und Vorrichtungen liegt angesichts der Vorteile dieser Offenbarung im Rahmen der Fähigkeiten eines Fachmanns.

[0083] Der Elastomerlatex kann Naturkautschuk sein oder umfassen, wie zum Beispiel eine Emulsion aus Naturkautschuk. Beispielhafte Naturkautschuklatices umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Feldlatex, Latex-Konzentrat (hergestellt, zum Beispiel durch Verdampfen, Zentrifugieren oder Abrahmen), Skimlatex (beispielsweise der nach der Herstellung von Latexkonzentrat durch Zentrifugation verbleibende Überstand) und Mischungen aus zwei oder mehr beliebigen dieser Latices in jedem Verhältnis. Naturkautschuklatex wird typischerweise mit Ammoniak behandelt, um es haltbar zu machen, und der pH-Wert des behandelten Latex liegt typischerweise im Bereich von 9 bis 11. Der Ammoniakgehalt des Naturkautschuklatex kann eingestellt werden, und kann verringert werden, beispielsweise indem Stickstoff über oder durch den Latex eingeblasen wird. Typischerweise entschlammten Latexlieferanten den Latex durch Zusatz 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 verwendet werden kann, entschlammter Latex sein. Ein sekundäres Konservierungsmittel, ein Gemisch aus Tetramethylthiuramdisulfid und Zinkoxid (TZ-Lösung) kann auch enthalten sein. Der Latex sollte für das ausgewählte Nass-Masterbatch-Verfahren und für den beabsichtigten Zweck oder die 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 von etwa 30 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Fluidgewicht, betragen. Mit anderen Worten können solche natürlichen Kautschuklatices beispielsweise etwa 10 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% Kautschuk enthalten, oder entsprechend eingestellt werden. Die Auswahl eines geeigneten Latex oder eine Mischung von Latices liegt im Rahmen der Fähigkeit von Fachleuten auf dem Gebiet angesichts der Vorteile dieser Offenbarung und der Kenntnis in der Industrie anerkannter Auswahlregeln.

[0084] Der Naturkautschuklatex kann auch in irgendeiner Weise chemisch modifiziert sein. Zum Beispiel kann er behandelt werden, um chemisch oder enzymatisch verschiedene nicht-Kautschukkomponenten zu reduzieren, oder die Kautschukmoleküle können selbst mit verschiedenen Monomeren oder anderen chemischen Gruppen wie Chlor modifiziert sein modifizieren. Epoxidiertes Naturkautschuklatex kann besonders vorteilhaft sein, weil angenommen wird, dass der epoxidierte Kautschuk mit der Silica-Oberfläche interagiert (Martin et al., Rubber Chemistry and Technology, Mai 2015 doi: 10.5254/rct15.85940). Beispielhafte Verfahren zur chemischen Modifikation von Naturkautschuklatex sind in den europäischen Patentveröffentlichungen Nr. 1 489 102, 1 816 144 und 1 834 980, den japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 2006-152211, 2006-152212, 2006-169483, 2006-183036, 2006-213878, 2006-213879, 2007-154089 und 2007-154095, GB-Patent Nr. GB 2113692, US-Patent Nr. 6,841,606 und 7,312,271 und der US-Patentveröffentlichung Nr. 2005-0148723 beschrieben. Andere Methoden, die den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind, können ebenfalls verwendet werden.

[0085] Andere beispielhafte Elastomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Kautschuke, Polymere (zum Beispiel Homopolymere, Copolymere und/oder Terpolymere) von 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dialkyl-1,3-butadien, wobei Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl usw., Acrylnitril, Ethylen, Propylen und dergleichen sein können. Das Elastomer kann eine Glasübergangstemperatur (T_g) von etwa -120°C bis etwa 0°C aufweisen, gemessen durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC). Beispiele umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk und seine Derivate, wie etwa chlorierter

Kautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Poly(styrol-co-butadien) und die ölgestreckten Derivate von einem von ihnen. Mischungen aus beliebigen der Vorstehenden können ebenfalls verwendet werden. Der Latex kann in einer wässrigen Trägerflüssigkeit vorliegen. Besonders geeignete synthetische Kautschuke umfassen: Copolymere von Styrol und Butadien umfassend etwa 10 Gewichtsprozent bis etwa 70 Gewichtsprozent Styrol und etwa 90 bis etwa 30 Gewichtsprozent Butadien, wie etwa 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 konjugierter Diene wie Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren und dergleichen, und Copolymere von solchen konjugierten Dienen mit einem ethylengruppenhaltigen Monomer, das damit copolymerisierbar ist, wie Styrol, Methylstyrol, Chlorstyrol, Acrylnitril, 2-Vinyl-Pyridin, 5-Methyl-2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, allyl-substituierte Acrylate, Vinylketon, Methylisopropenylketon, Methylvinylether, alpha-Methylencarbonsäuren und deren Ester und Amide, wie Acrylsäure und Dialkylacrylsäureamid. Ebenfalls geeignet zur vorliegenden Verwendung sind Copolymere von Ethylen und anderen höheren Alpha-Olefinen wie Propylen, 1-Buten und 1-Penten. Mischungen von zwei oder mehr Typen von Elastomerlatizes, einschließlich Mischungen aus synthetischem und natürlichem Kautschuklatex oder aus zwei oder mehr Arten von synthetischem oder natürlichem Kautschuk können ebenfalls verwendet werden.

[0086] Die Kautschukzusammensetzungen können zusätzlich zu dem Elastomer und Füllstoff und Kupplungsmittel verschiedene Verarbeitungshilfen, Ölstreckungsmittel, Antiabbaumittel, Antioxidantien und/oder andere Additive enthalten.

[0087] Die Menge an in dem Elastomer-Verbund vorliegenden Silica (in Teilen pro hundert Teile Kautschuk oder phr) kann von etwa 15 phr bis etwa 180 phr betragen, etwa 20 phr bis etwa 150 phr, etwa 25 phr bis etwa 80 phr, etwa 35 phr bis etwa 115 phr, etwa 35 phr bis etwa 100 phr, etwa 40 phr bis etwa 100 phr, etwa 40 phr bis etwa 90 phr, etwa 40 phr bis etwa 80 phr, etwa 29 phr bis etwa 175 phr, etwa 40 phr bis etwa 110 phr, etwa 50 phr bis etwa 175 phr, etwa 60 phr bis etwa 175 phr, und dergleichen.

[0088] Das Elastomer-Komposit kann optional eine Menge an Ruß für Farbe, Leitfähigkeit und/oder UV-Stabilität und/oder für andere Zwecke enthalten.

[0089] Wie angedeutet kann der in dem Elastomer-Komposit enthaltende Ruß (verstärkende und nichtverstärkende Typen) beispielsweise von mehr als 10 Gew.-% bis etwa 55 Gew.-% oder mehr als 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, oder größer als 15 bis etwa 40 Gew.-% reichen, bezogen auf das Gesamtgewicht der in dem Elastomerkomposit enthaltenen Teilchen. Jede Sorte oder Art von Ruß(en) kann verwendet werden, wie verstärkende oder halbverstärkende Ofenruße in Reifenqualität und dergleichen.

[0090] Bei jedem Verfahren zur Herstellung eines Elastomerkomposits kann das Verfahren weiterhin nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase eine oder mehrere der folgenden Schritte umfassen:

- einen oder mehrere Halteschritte oder weitere Verfestigungs- oder Koagulationsschritte, um weitere Elastizität zu entwickeln;
- einen oder mehrere Entwässerungsschritte können verwendet werden, um das Komposit zu entwässern und eine entwässerte Zusammensetzung zu erhalten;
- einen oder mehrere Extrusionsschritte;
- einen oder mehrere Kalendrierschritte;
- einen oder mehrere Vermahlungsschritte, um ein gemahlenes Komposit zu erhalten;
- einen oder mehrere Granulierschritte;
- einen oder mehrere Schritte des Verpackens des Silica-Elastomer-Komposits in Ballen, um ein in Ballen geformtes Produkt oder eine in Ballen geformte Mischung zu erhalten;
- eine oder mehr Misch- oder Compoundierschritte, um ein compoundiertes Komposit zu erhalten.

[0091] Als ein weiteres Beispiel kann nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase die folgende Abfolge von Schritten auftreten, und jeder Schritt kann beliebig oft wiederholt werden (mit den gleichen oder verschiedenen Einstellungen):

- einen oder mehrere Halteschritte oder weitere Verfestigungs- oder Koagulationsschritte, um weitere Elastizität zu entwickeln;
- Entwässern des Komposits (z. B. des aus der Reaktionszone austretenden Elastomerkomposits), um ein entwässertes Komposit zu erhalten;
- Mischen und Compoundieren des entwässerten Komposits, um ein compoundiertes Komposit zu erhalten;

- Vermahlen des compoundierten Komposits, um eine vermahlene Mischung zu erhalten (z. B. Walzenmahlen);
- Granulieren oder Vermischen der vermahlene Mischung;
- optionales Verpacken der Mischung in Ballen nach dem Granulieren oder Vermischen, um eine in Ballen geformte Mischung zu erhalten;
- optionales Auseinanderbrechen der in Ballen geformten Mischung und Vermischen.

[0092] In jeder Ausführungsform kann ein Kupplungsmittel in jedem der Schritte eingeführt werden (oder in mehreren Stufen oder Positionen), solange das Kupplungsmittel eine Gelegenheit hat, in dem Elastomerkomposit dispergiert zu werden.

[0093] Als lediglich ein Beispiel kann die aus der Reaktionszone austretende feste oder halb feste, Silica und Ruß enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase durch eine geeignete Vorrichtung (beispielsweise Förderband oder Fördermittel) zu einem Entwässerungsextruder überführt werden. Geeignete Entwässerungsextruder sind gut bekannt und im Handel erhältlich, zum Beispiel von der Fa. French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA). Alternativ oder zusätzlich kann die feste oder halb feste, Silica und Ruß enthaltende kontinuierliche Kautschukphase komprimiert werden, beispielsweise zwischen Metallplatten, um zumindest einen Teil der wässrigen Fluidphase auszutreiben, beispielsweise um wässrige Flüssigkeit auszutreiben, bis der Wassergehalt eines solchen Materials unter 40 Gew.-% ist.

[0094] Im Allgemeinen können die Nachverarbeitungsschritte das Komprimieren des Elastomerkomposits zur Entfernung von von etwa 1 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% oder mehr einer wässrigen Fluidphase umfassen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elastomerkomposits. Die Entwässerungsextruder können den Wassergehalt des Elastomerkomposits von beispielsweise etwa 40% bis etwa 95% Wassergehalt auf etwa 5% bis etwa 60% Wassergehalt (beispielsweise von etwa 5% bis etwa 10% Wassergehalt, von etwa 10% bis etwa 20% Wassergehalt, von etwa 15% bis etwa 30% Wassergehalt, oder von etwa 30% bis etwa 50% Wassergehalt) verändern, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Komposits. Die Entwässerungsextruder kann verwendet werden, um den Wassergehalt des Elastomerkomposits auf etwa 35 Gew.-% oder andere Gehalte zu reduzieren. Der optimale Wassergehalt kann in Abhängigkeit vom verwendeten Elastomer, der Menge und/oder Art des Füllstoffs, und der für die Mastikation des entwässerten Produkts verwendeten Geräte variieren. Das Elastomerkomposit kann bis zu einen gewünschten Wassergehalt entwässert werden, wonach das resultierende entwässerte Produkt weiter mastiziert werden kann, während es auf einen gewünschten Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wird (z. B. von etwa 0,5% bis etwa 10%, beispielsweise von etwa 0,5% bis etwa 1%, von etwa 1% bis etwa 3%, etwa 3% bis etwa 5%, oder von etwa 5% bis etwa 10%, vorzugsweise unter 1%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts). Die auf das Material beaufschlagte mechanische Energie kann eine Verbesserung der Kautschukeigenschaften bereitstellen. Beispielsweise kann das entwässerte Produkt mechanisch mit einem oder mehreren von einem kontinuierlichen Mischer, einem internen Mischer, einem Doppelschneckenextruder, einem Einschneckenextruder oder einer Walzenmühle bearbeitet werden. Dieser optionale Mischschritt kann optional die Fähigkeit haben, die Mischung zu mastizieren und/oder eine Oberfläche zu generieren oder die Oberfläche freilegen, wodurch (zumindest zum Teil) die Entfernung des möglicherweise im Gemisch vorhandenen Wassers ermöglicht wird. Geeignete Mastizier Vorrichtungen sind gut bekannt und im Handel erhältlich, einschließlich beispielsweise einem Unimix Continuous Mixer und einer MVX (Misch-, Entlüftungs-, Extrusions-) Maschine von der Fa. Farrel Corporation aus Ansonia, CT, USA; einem langen Durchlaufmischer von der Fa. Pomini, Inc., einem Pomini Durchlaufmischer; einem Extruder mit ineinandergreifendem, mitdrehendem Doppelrotor; einem Extruder mit nicht ineinandergreifendem, gegendrehendem Doppelrotor; Banbury-Mischern; Brabender-Mischern; ineinandergreifenden internen Mischern; knehenden internen Mischern; kontinuierlich compoundierenden Extrudern; dem biaxial mahlenden Extruder hergestellt von der Fa. Kobe Steel, Ltd.; und einem Kobe-Durchlaufmischer. Alternative Mastiziergeräte werden dem Fachmann vertraut sein und können verwendet werden.

[0095] Während das entwässerte Produkt in einer gewünschten Vorrichtung verarbeitet wird, überträgt das Gerät Energie auf das Material. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die während der mechanischen Mastikation erzeugte Reibung das entwässerte Produkt erwärmt. Ein Teil dieser Wärme wird durch das Erhitzen und Verdampfen der Feuchtigkeit in dem entwässerten Produkt abgeführt. Ein Teil des Wassers kann auch durch Zusammendrücken des Materials parallel zum Erhitzen entfernt werden. Die Temperatur sollte ausreichend hoch sein, um das Wasser rasch zu Dampf zu verdampfen, der in die Atmosphäre freigesetzt wird und/oder aus der Vorrichtung entfernt wird, jedoch nicht so hoch, dass der Kautschuk angebrannt wird. Das entwässerte Produkt kann eine Temperatur von etwa 130°C bis 180°C, wie von etwa 140°C bis etwa 160°C erreichen, insbesondere dann, wenn das Kupplungsmittel vor oder während der Mastizierung hinzugefügt wird. Das Kupplungsmittel kann eine geringe Menge an Schwefel enthalten, und

die Temperatur sollte bei einem ausreichend niedrigen Niveau gehalten werden, um das Vernetzen des Kautschuks von während des Mastizierens zu verhindern.

[0096] Optional können Additive mit dem entwässerten Produkt in einem mechanischen Mischer kombiniert werden. Insbesondere können Additive, wie Füllstoffe (die gleich oder verschieden von dem in dem Mischer verwendeten Füllstoff sein können; Beispiele für Füllstoffe sind Silica, Ruß und/oder Zinkoxid); andere Elastomere; andere oder zusätzliche Vormischungen (d. h. das(die) gleiche(n) oder verschiedene(n) Elastomerkomposit(e), umfassend Silica und/oder Ruß); Antioxidantien; Kupplungsmittel; Weichmacher; Verarbeitungshilfsmittel (zum Beispiel Stearinsäure, die auch als Härtungsmittel verwendet werden kann, flüssige Polymere, Öle, Wachse und dergleichen); Harze; Flammenverzögerungsmittel; Extenderöle; und/oder Gleitmittel; und eine Mischung von beliebigen von diesen in einem mechanischen Mischer zugegeben werden. Zusätzliche Elastomere können mit dem entwässerten Produkt kombiniert werden, um Elastomermischungen zu erzeugen. Geeignete Elastomere umfassen beliebige der in dem oben beschriebenen Mischvorgang eingesetzten Elastomere in Latexform und Elastomere wie EPDM, die nicht in Latexform verfügbar sind, und sie können gleich oder verschieden von dem Elastomer im silichaltigen Elastomerkomposit sein. Beispielhafte Elastomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Kautschuke, Polymere (zum Beispiel Homopolymere, Copolymere und/oder Terpolymere) von 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dialkyl-1,3-butadien, wobei Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl usw., Acrylnitril, Ethylen, Propylen und dergleichen sein kann. Verfahren zur Herstellung von Masterbatch-Mischungen sind in den im gemeinsamen Besitz befindlichen US-Patenten Nr. 7,105,595, 6,365,663 und 6,075,084 und der PCT-Veröffentlichung WO 2014/189826 offenbart. Das Antioxidationsmittel (ein Beispiel für einen Abbau-Inhibitor) kann ein Antioxidationsmittel vom Amintyp sein, ein Antioxidationsmittel vom Phenoltyp, ein Antioxidationsmittel vom Imidazol-Typ, ein Carbamat-Metallsalz, para-Phenylendiamin (e) und/oder Dihydrotrimethylchinolin(e), polymerisierte Chinin-Antioxidationsmittel und/oder Wachs und/oder andere in Elastomerformulierungen verwendete Antioxidantien. Spezielle Beispiele umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6-PPD, z. B. ANTIGENE 6C, erhältlich von Sumitomo Chemical Co., Ltd. und NOCLAC 6C, erhältlich von der Fa. 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 der Fa. Vanderbilt Chemicals LLC), Butylhydroxytoluol (BHT), und Butylhydroxyanisol (BHA) und dergleichen. Andere repräsentative Antioxidantien können beispielsweise Diphenyl-p-phenylendiamin sein und andere, wie zum Beispiel jene, die im „The Vanderbilt Rubber Handbook“ (1978), auf S. 344–346 offenbart sind.

[0097] Das Kupplungsmittel kann ein oder mehrere Silankupplungsmittel, ein oder mehrere Zirkonat-Kupplungsmittel, ein oder mehrere Titanat-Kupplungsmittel, ein oder mehrere Nitro-Kupplungsmittel oder eine beliebige Kombination davon umfassen oder sein. Das Kupplungsmittel kann Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (z. B. Si 69 der Fa. Evonik Industries, Struktol SCA98 von der Fa. Struktol Company), Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan (z. B. Si 75 und Si 266 der Firma Evonik Industries, Struktol SCA985 von Struktol Company), 3-Thiocyanatopropyl-triethoxysilan (z. B. 264 Si von der Fa. Evonik Industries), gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan (zum Beispiel VP Si 163 der Fa. Evonik Industries, Struktol SCA989 von der Fa. Struktol Company), gamma-Mercaptopropyltriethoxysilan (zum Beispiel VP Si 263 der Fa. Evonik Industries), Zirkoniumdineoalkanolatodi(3-mercapto)propionato-O,N,N'-bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan, S-(3-(triethoxysilyl)propyl) octanthioat (z. B. NXT Kupplungsmittel von der Fa. Momentive, Friendly, WV) und/oder Kupplungsmittel sein, die chemisch ähnlich sind oder die eine oder mehrere der gleichen chemischen Gruppen sein oder umfassen. Weitere spezielle Beispiele für Kupplungsmittel, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, jene mit Handelsnamen VP Si 363 von Evonik Industries. Es versteht sich, dass jede Kombination von Elastomeren, Additiven und Zusatz-Masterbatches, beispielsweise in einem Knetter, zu dem entwässerten Produkt hinzugefügt werden kann.

[0098] Optional kann das entwässerte Produkt einen internen Mischer wie einem Banbury- oder Brabender-Mischer mastiziert werden. Das entwässerte Produkt kann zuerst auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 3 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% gebracht werden, beispielsweise etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% oder etwa 20 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%. Der Feuchtigkeitsgehalt kann durch Entwässern auf das gewünschte Niveau gebracht werden, oder durch Entwässern der entwässerten Produktkrumen auf einen Zwischenfeuchtigkeitsgehalt in einem erstem Schritt, und durch Erhitzen des erhaltenen entwässerten Produkts, um den Feuchtigkeitsgehalt dann weiter zu reduzieren, oder indem man Wasser bei Raumtemperatur aus dem entwässerten Produkt verdunsten lässt, oder durch andere Methoden, die den Fachleuten auf diesem Gebiet vertraut sind. Das entwässerte Produkt kann dann in einem internen Mischer mastiziert werden, bis ein gewünschtes Feuchtigkeitsniveau oder gewünschter mechanischer Energieeintrag erreicht wird. Das entwässerte Produkt kann mastiziert werden, bis es eine vorbestimmte Temperatur erreicht, abgekühlt werden und dann wieder, einmal oder mehrmals, in den Innenmischer gegeben werden, um zusätzliche Energie auf das Material zu übertragen.

Beispiele für Temperaturbereiche umfassen etwa 140°C bis etwa 180°C, beispielsweise etwa 145°C bis etwa 160°C oder etwa 150°C bis etwa 155°C. Das entwässerte Produkt kann in einer Walzmühle nach jeder Mastikation im Innenmischer ausgewalzt werden. Alternativ oder zusätzlich kann das entwässerte Produkt, das in einem Banbury- oder Brabender-Mischer mastiziert wurde, in einer offenen Mühle weiter mastiziert werden.

[0099] Optional kann das mastizierte Produkt in einer offenen Mühle weiterverarbeitet werden. Das mastizierte Produkt kann aus dem kontinuierlichen Compounder als längliches Extrudat ausgetragen werden und vor Eintritt in die offene Mühle in kürzere Längen geschnitten werden. Das mastizierte Produkt kann wahlweise über ein Fördergerät zu der offenen Mühle zugeführt werden. Das Fördergerät kann ein Förderband, eine Leitung, ein Rohr, oder ein anderes geeignetes Mittel sein, um das mastizierte Produkt aus einem kontinuierlichen Compounder zu einer offenen Mühle zu transportieren. Die offene Mühle kann ein Paar von Walzen umfassen, die gegebenenfalls erwärmt oder gekühlt werden können, um einen verbesserten Betrieb der offenen Mühle zu bewerkstelligen. Andere Betriebsparameter der offenen Mühle umfassen den Spaltabstand zwischen den Walzen, die Bankhöhe, d. h. der Vorrat an Material in der Spalte zwischen und auf der Oberseite der Walzen, und die Geschwindigkeit jeder Walze. Die Geschwindigkeit jeder Walze und die Temperatur des Fluids, das verwendet wird, um jede Walze kühlen zu können, kann unabhängig für jede Walze gesteuert werden. Der Spaltabstand kann von etwa 3 mm bis etwa 10 mm oder von etwa 6 mm bis etwa 8 mm betragen. Die Walzengeschwindigkeit kann etwa 15 U/min bis etwa 70 U/min betragen, und die Walzen können in Bezug auf die Einlaßseite der Walzwerkswalze gegeneinander rollen. Das Reibungsverhältnis, das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Sammelwalze, z. B. der Walze, auf der sich das mastizierte Produkt sammelt, zu der Hinterwalze, kann von etwa 0,9 bis etwa 1,1 sein. Das Fluid, das verwendet wird, um die Walzen zu kühlen, kann eine Temperatur von etwa 35°C bis etwa 90°C aufweisen, beispielsweise von etwa 45°C bis etwa 60°C, von etwa 55°C bis etwa 75°C oder von etwa 70°C bis etwa 80°C. Neben der Betriebssteuerung der offenen Mühle zum Bereitstellen eines gewünschten Mastikations- und Trocknungsgrades im mastizierten Produkt ist es auch wünschenswert, dass sich der Ausstoß der offenen Mühle auf der Sammelwalze als glatte Platte sammelt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass kühlere Walzentemperaturen dieses Ziel erleichtern. Die offene Mühle kann die Temperatur des mastizierten Produkts auf etwa 110°C bis etwa 140°C reduzieren. Die Verweilzeit des mastizierten Produkts in der Mühle kann durch die Walzengeschwindigkeit, den Spaltabstand und das gewünschte Ausmaß der Mastizierung und Trocknung bestimmt werden, und kann etwa 10 Minuten bis etwa 20 Minuten für bereits mastiziertes Material betragen, beispielsweise in einem Doppelpendelrotorlaufmischer.

[0100] Ein Fachmann auf dem Gebiet wird erkennen, dass unterschiedliche Kombinationen von Vorrichtungen für Mastikation und das Trocknen einer festen Silica und Ruß enthaltenden kontinuierlichen Kautschukphase verwendet werden können, die gemäß den verschiedenen Ausführungsformen hergestellt wurde. Je nachdem, welche Vorrichtungen verwendet werden, kann es wünschenswert sein, sie unter anderen Bedingungen als den oben beschriebenen zu betreiben, um das Material in unterschiedlichem Umfang mit Arbeit und Trocknung zu beaufschlagen. Zusätzlich kann es wünschenswert sein, mehr als eine bestimmte Art von Vorrichtung zu verwenden, beispielsweise eine offene Mühle oder Innenmischer in Serie, oder man lässt das mastizierte Produkt mehrmals eine gegebene Vorrichtung durchlaufen. Zum Beispiel kann das mastizierte Produkt eine offene Mühle zwei- oder dreimal oder mehrmals durchlaufen, oder zwei oder drei oder mehr offene Mühlen in Serie durchlaufen. Im letzteren Fall kann es wünschenswert sein, dass jede offene Mühle unter verschiedenen Betriebsbedingungen, wie beispielsweise Geschwindigkeit, Temperatur, unterschiedliche (z. B. höhere) Energieeinträge etc. betrieben wird. Mastiziertes Produkt kann durch eine, zwei oder drei offene Mühlen geführt werden, nachdem es in einem Innenmischer mastiziert wurde.

[0101] Das Elastomerkomposit kann verwendet werden, um ein Elastomer- oder Kautschukhaltiges Produkt herzustellen. Optional kann das Elastomerkomposit in oder für die Verwendung in verschiedenen Teilen eines Reifens hergestellt werden, wie beispielsweise Reifen, Reifenlaufflächen, Reifenseitenwände, Wulstkabel für Reifen und Polsterkautschuk für runderneuerte Reifen. Alternativ oder zusätzlich kann Elastomerkomposit verwendet werden für Schläuche, Dichtungen, schwingungsdämpfende Artikel, Ketten, Ketten-Pads für kettenbetriebene Geräte wie Bulldozer, etc., Motorlager, Erdbebenstabilisatoren, Bergbaumaschinen, wie beispielsweise Siebe, Auskleidungen für Bergbauausrüstung, Transportbänder, Auskleidungen für Rinnen, Schlamm-pumpenauskleidungen, Schlamm-pumpenkomponenten wie Laufräder, Ventilsitze, Ventilkörper, Kolbennaben, Kolbenstangen, Kolben, Laufräder für verschiedene Anwendungen, wie beispielsweise Schlamm-mischer und Schlamm-pumpenräder, Mühlenauskleidungen, Zyklone und Hydrozyklone, Dehnfugen, Schiffsausrüstung, wie Auskleidungen für Pumpen (z. B. Baggerpumpen und Außenbordmotorpumpen), Schläuche (z. B. Bagger-schläuche und Außenbordmotorschläuche) und andere Schiffsausrüstung, Wellendichtungen für Marine, Öl-industrie, Luft- und Raumfahrt, und andere Anwendungen, Kardanwellen, Auskleidungen für Rohrleitungen zur Beförderung von z. B. Ölsand und/oder Teersand, und andere Anwendungen, bei denen Abriebbeständigkeit

und/oder verbesserte dynamische Eigenschaften erwünscht sind. Das vulkanisierte Elastomerkomposit kann in Rollen, Nocken, Wellen, Rohren, Profilführungen für Fahrzeuge oder andere Anwendungen eingesetzt werden, bei denen Abriebbeständigkeit und/oder verbesserte dynamische Eigenschaften erwünscht sind.

[0102] In Abhängigkeit von der gewünschten Verwendung können traditionelle Compoundiertechniken verwendet werden, um Vulkanisationsmittel und andere in der Technik bekannte Additive, einschließlich der oben in Verbindung mit dem entwässerten Produkt diskutierten Additive, mit dem getrockneten Elastomerkomposit zu kombinieren.

[0103] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Elastomerkomposit, welches durch ein oder mehrere Verfahren, die hier der vorliegenden Erfindung beschrieben sind, gebildet wird. Mit der vorliegenden Erfindung wird ein fester, Silica und Ruß enthaltender Kautschukphasengegenstand hergestellt werden, welcher mindestens 25 phr in Kautschuk (wie z. B. Naturkautschuk) dispergierte Silica (z. B. mindestens 29 phr, mindestens 35 phr, mindestens 40 phr Silica) umfasst und mindestens 40 Gew.-% einer wässrigen Flüssigkeit umfasst und eine Längenabmessung (L) aufweist, wobei der feste, Silica und Ruß enthaltende Kautschukphasengegenstand um 130–150% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen. Der feste, Silica und Ruß enthaltende Kautschukphasengegenstand kann mindestens 10 phr in dem Kautschuk (wie z. B. Naturkautschuk) dispergierten Ruß aufweisen, wie beispielsweise mindestens 10 phr Ruß, mindestens 15 phr Ruß, oder mindestens 20 phr Ruß.

[0104] Soweit nicht anders angegeben, sind alle hierin beschriebenen Materialgehalte in Prozent als Gewichtsprozent zu verstehen.

[0105] Die vorliegende Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele verdeutlicht, die lediglich beispielhafter Natur sein sollen.

BEISPIELE

[0106] In diesen Beispielen war das "Feldlatex" ein Feldlatex (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia) mit einem Trockenkautschukgehalt von etwa 30 Gew.-%. Das „Latexkonzentrat“ war ein Latexkonzentrat (mit hohem Ammoniakgehalt, von Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia, oder von Chemionics Corporation Tallmadge, Ohio), welches entweder mit reinem Wasser oder Wasser mit 0,6 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Ammoniak um etwa 50% auf einen Trockenkautschukgehalt von etwa 30 Gew.-% verdünnt wurde. Wenn nicht anders angegeben, waren die "Silica" Zeosil® 21165 MP gefällte Silica von Solvay USA Inc., Cranbury, New Jersey (ehemals Rhodia).

[0107] Thermogravimetrische Analyse. Das tatsächliche Ausmaß der Silicabeladung wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) nach dem ISO 6231-Verfahren bestimmt.

[0108] Wassergehalt des Produkts. Das Testmaterial wurde in millimetergroße Stücke geschnitten und zur Messung in die Feuchtwage (z. B. Modell MB35 und MB45 Modell; Ohaus Corporation Parsippany NJ) geladen. Der Wassergehalt wurde für 20 Minuten bis 30 Minuten bei 130°C gemessen, bis die Testprobe ein einheitliches Gewicht erreicht hatte.

[0109] Zetapotential der Aufschlämmung. In diesen Beispielen wurde das Zetapotential von Teilchenaufschlämmungen mit einem Zetaprobe Analyzer™ von Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Florida USA, gemessen. Der Zetaprobe misst das Zetapotential bei Teilchenkonzentrationen von 60 Vol.-% direkt mit elektroakustischer Mehrfrequenz-Technologie. Das Instrument wurde zunächst unter Verwendung der von Colloidal Dynamics bereitgestellten Kalibrierflüssigkeit KSiW (2,5 mS/cm) kalibriert. Eine 40 g Probe wurde dann in ein 30 ml Teflonbecher (Teilenr.: A80031) mit einem Rührstab gegeben und der Becher wurde auf eine Rührplatte (Teilenr.: A80051) mit 250 U/min Rührgeschwindigkeit gegeben. Die Messung wurde unter Verwendung der Tauchsonde 173 in einem Ein-Punkt-Modus mit 5-Punkt-Messungen bei Umgebungstemperatur (etwa 25°C) durchgeführt. Die Daten wurden unter Verwendung der ZP Version 2.14c Polar™-Software, bereitgestellt von Colloidal Dynamics, analysiert. Die Zetapotentialwerte können in Abhängigkeit von der Polarität der Ladung an den Partikeln negativ oder positiv sein. Die „Magnitude“ des Zetapotentials bezieht sich auf den absoluten Wert (beispielsweise hat ein Zetapotential-Wert von –35 mV hat eine höhere Magnitude als ein Zetapotential-Wert von –20 mV). Die Magnitude des Zetapotentials spiegelt das Ausmaß der elektrostatischen Abstoßung zwischen in ähnlicher Weise geladenen Teilchen in Dispersion wieder. Je höher die Magnitude des Zetapotentials ist, desto stabiler sind die Teilchen in Dispersion. Zetapotential-Messungen wurden an Aufschlämmungen teilchenförmiger Silica durchgeführt, die wie nachstehend beschrieben hergestellt wurden.

[0110] Trockene Silica wurden gewogen und mit entionisiertem Wasser unter Verwendung eines 5 Gallonen-Eimers und eines Hochscher-Überkopflabormischers mit ummanteltem Rührwerk (Silverson Modell AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; Betrieb bei 5200 bis 5400 Umdrehungen pro Minute für 30 Minuten bis 45 Minuten) kombiniert. Sobald die Silica grob in Wasser dispergiert und pumpfähig waren, wurde die Silicaaufschlammung 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-Hochscher-Rotor-Stator-Mischer (Silverson Modell 150LB, der Peristaltikpumpe nachgeschaltet, betrieben bei 60 Hz) in einem Laufbehälter (30 Gallonen, konvexer unterer Gefäßanschluss) übertragen, und gemahlen, um Silicaagglomerate und alle verbleibenden Silicagranulate aufzubrechen. Die Aufschlammung in dem Lauftank wurde dann bei 2 L/min unter Verwendung der gleichen Peristaltikpumpe durch die Mischschleife für eine ausreichende Zeit für den Umsatz von mindestens dem 5 bis 7-fachen des Gesamtschlammvolumens (> 45 Minuten) umgewälzt, um sicherzustellen, dass jegliche Silica-Agglomerate gründlich vermahlen und verteilt wurden. Ein Überkopfmischer (IKA Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) mit einem mit etwa 60 Umdrehungen pro Minute rotierenden Ankerblatt mit geringer Scherung wurde in dem Lauftank verwendet, um das Gelieren oder die Sedimentation von Silicateilchen zu verhindern. Eine Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, reagent grade von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) oder Salz (Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumacetat oder Aluminiumsulfat, reagent grade von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) wurde dem Schlamm in dem Lauftank nach dem Vermahlen zugesetzt. Die Menge an Silica in der Aufschlammung und der Art und Konzentration der Säure oder des Salzes werden in den einzelnen Beispielen unten angegeben.

[0111] Beispielhaftes Verfahren B. Wo dies in den folgenden Beispielen angegeben ist, wurde ein beispielhaftes Verfahren B durchgeführt. Im Verfahren B wurde trockenes Silica gewogen und mit entionisiertem Wasser unter Verwendung eines 5 Gallonen-Eimers und eines Hochscher-Überkopflabormischers mit ummanteltem Rührwerk (Silverson Modell AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; Betrieb bei 5200 bis 5400 Umdrehungen pro Minute für 30 Minuten bis 45 Minuten) kombiniert. Sobald die Silica grob in Wasser dispergiert und pumpfähig waren, wurde die Silicaaufschlammung 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-Hochscher-Rotor-Stator-Mischer (Silverson Modell 150LB, der Peristaltikpumpe nachgeschaltet, betrieben bei 60 Hz) in einem Laufbehälter (30 Gallonen, konvexer unterer Gefäßanschluss) übertragen, und gemahlen, um Silica-Agglomerate und alle verbleibenden Silicagranulate aufzubrechen. Die Aufschlammung in dem Lauftank wurde dann bei 2 L/min unter Verwendung der gleichen Peristaltikpumpe durch die Mischschleife für eine ausreichende Zeit für den Umsatz von mindestens dem 5 bis 7-fachen des Gesamtschlammvolumens (> 45 Minuten) umgewälzt, um sicherzustellen, dass jegliche Silicaagglomerate gründlich vermahlen und verteilt wurden. Ein Überkopfmischer (IKA Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) mit einem mit etwa 60 Umdrehungen pro Minute rotierenden Ankerblatt mit geringer Scherung wurde in dem Lauftank verwendet, um das Gelieren oder die Sedimentation von Silicateilchen zu verhindern. Eine Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, reagent grade von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) oder Salz (Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumacetat oder Aluminiumsulfat, reagent grade von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) wurde dem Schlamm in dem Lauftank nach dem Vermahlen zugesetzt.

[0112] Der Latex wurde unter Verwendung einer peristaltischen Pumpe ((Masterflex 7592-20 System-Antrieb und Steuerung, 77601-10 Pumpenkopf unter Verwendung von I/P 73 Schlauch; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) durch einen zweiten Einlass (11) und in eine ähnlich der in Fig. 1(b) gezeigten Reaktionszone (13) gepumpt. Die Latexflussrate wurde zwischen etwa 25 kg/h bis etwa 250 kg/h eingestellt, um die Silica: Kautschuk-Verhältnisse der Elastomerkomposite einzustellen.

[0113] Wenn die Silica gut in dem Wasser dispergiert waren, wurde die Aufschlammung aus dem Lauftank mit einer Membran-Dosierpumpe (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) über einen Pulsationsdämpfer (um die Druckoszillation aufgrund der Diaphragmawirkung zu vermindern) entweder in die Reaktionszone oder über eine Rückführschleife mit „T“-Verbinder in den Lauftank gepumpt. Die Richtung der Aufschlammung wurde durch zwei luftbetätigte Kugelventile gesteuert, wobei eines die Aufschlammung zu der Reaktionszone und das andere die Aufschlammung zum Lauftank leitete. Sobald die Vermischung der Silicaaufschlammung mit Latex erfolgen konnte, wurde die Leitung, die den ersten Einlass (3) zur Reaktionszone einspeist, auf 100 psig auf 150 psig mit Druck beaufschlagt, indem beide Ventile geschlossen wurden. Das Kugelventil, welches die Aufschlammung in die Reaktionszone leitet, wurde dann geöffnet und die druckbelastete Silicaaufschlammung wurde mit einem Anfangsdruck von 100 psig bis 150 psig zu einer Düse (0,020' bis 0,070" ID) (3a) geführt, wie in Fig. 1(b) gezeigt, 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 mit einer Geschwindigkeit von 15 m/s bis 80 m/s den Latex, dessen Geschwindigkeit 0,4 m/s bis 5 m/s betrug, mit.

In den Beispielen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung bewirkte der Aufschlag der Silicaaufschlammung auf dem Latex eine innige Vermischung von Silicateilchen mit den Kautschukteilchen des Latex, und der Kautschuk wurde koaguliert, wodurch die Silicaaufschlammung und der Latex in ein Elastomerkomposit umgewandelt wurden, der die Silicateilchen und 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser, eingeschlossen innerhalb einer festen oder halbfesten silicahaltigem, kontinuierlichen Kautschukphase, umfasst. Anpassungen der Strömungsgeschwindigkeiten der Silicaaufschlammung (40 kg/h bis 80 kg/h) oder der Latexflussrate (25 kg Latex/h bis 300 kg Latex/h), oder beide, wurden vorgenommen, um die Silica:Kautschuk-Verhältnisse in dem resultierenden Produkt zu ändern (z. B. 15 phr bis 180 phr Silica) und die gewünschten kontinuierlichen Produktionsraten (30 kg/h bis 200 kg/h auf Trockensubstanz-Basis) zu erreichen. Spezifische Silica: Kautschukverhältnisse (phr) nach der Entwässerung und Trocknung sind in den Beispielen unten aufgeführt.

Verfahren B: Entwässern.

[0114] Das aus der Reaktionszone ausgetragene Material wurde rückgewonnen und zwischen zwei Aluminiumplatten in einer Auffangwanne geschoben. Das „Sandwich“ wurde anschließend zwischen zwei Platten einer Hydraulikpresse eingesetzt. Unter Ausübung von 2500 psig Druck auf die Aluminiumplatten wurde in das Kautschukprodukt eingeschlossenes Wasser herausgepresst. Bei Bedarf wurde das gepresste Material in ein kleineres Stück gefaltet, und das Verpressen wurde unter Verwendung der hydraulischen Presse wiederholt, bis der Wassergehalt des Kautschukprodukts unter 40 Gew.-% betrug.

Verfahren B: Trocknung und Kühlung.

[0115] Das entwässerte Produkt wurde in einen Brabender-Mischer (300 cm³) für die Trocknung und die Mastikation eingebracht, um ein mastiziertes, entwässertes Elastomerkomposit zu bilden. Es wurde ausreichend entwässertes Material in den Mischer gegeben, um die Rotoren zu bedecken. Die anfängliche Temperatur des Mixers wurde auf 100°C eingestellt und die Rotorgeschwindigkeit betrug im Allgemeinen 60 Umdrehungen pro Minute. Das in dem entwässerten Produkt verbliebene Wasser wurde in Dampf umgewandelt und dampfte während des Mischprozesses aus dem Mischer. Als das Material in dem Mischer als Ergebnis der Verdampfung expandierte, wurde jegliches überquellende Material, sofern nötig, entfernt. Eine oder beide eines Silan-Kupplungsmittels (NXT Silan, erhalten von Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8 Gew.-% Silan bezogen auf das Silicagewicht) und/oder eines Antioxidationsmittels (6-PPD, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-/Phenylendiamin, Flexsys, St. Louis, MO) wurde(n) gegebenenfalls in den Mischer hinzugefügt, wenn die Mischertemperatur über 140°C betrug. Sobald die Temperatur des Mixers 160°C erreicht hatte, wurde das Material im Mischer bei 160°C bis 170°C durch Verändern der Rotordrehzahl für 2 Minuten gehalten, bevor das Material abgeladen wurde. Das mastizierte, entwässerte Elastomerkomposit wurde dann auf einer offenen Mühle verarbeitet. Der Feuchtigkeitsgehalt des aus der Mühle entnommenen Materials lag in der Regel unter 2 Gew.-%.

Herstellung von Kautschukmischungen.

[0116] Das durch das Verfahren B erhaltene, getrocknete Elastomerkomposit wurde gemäß der Formulierung in Tabelle A und der Prozedur in Tabelle B compoundingiert. Für Silica-Elastomerkomposite, bei denen während der Trocknung entweder Silan oder Antioxidationsmittel zugegeben wurde, ist die Zusammensetzung der endgültigen Kompositzusammensetzung wie in Tabelle A angegeben. Die Mengen der während der Compoundingierung zugesetzten Silan-Kupplungsmittel und/oder Antioxidationsmittel wurden entsprechend angepasst.

Tabelle A

Bestandteil	phr
NR im Komposit	100
Silica im Komposit	S
6PPD* (Antioxidationsmittel)	2.0
Silan (NXT Silan**)	0.08 × (phr silica)
ZnO	4
Stearinsäure	2

DPG***	1.5
Cure Rite® BBTS****	1.5
Schwefel	1.5

* N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Flexsys, St. Louis, MO)

** aktive Hauptkomponente: S-(3-(Triethoxysilyl)propyl)octanthioat (Momentive, Friendly, WV)

*** Diphenylguanidin (Akrochem, Akron, OH)

**** N-tert-Butylbenzothiazol-2-Sulfenamid (Smaragd Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH)

NR = Naturkautschuk

S = wie angegeben

Tabelle B

	Zeit (min)	Operation
Stufe 1		Brabender-Mischer (300 cm ³), 65% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Kautschuk-Silica-Komposit
	1	Zugabe Silan-Kopplungsmittel, 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
Stufe 2		Brabender-Mischer (300 cm ³), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Compound aus Stufe 1
	1	Zugabe Zinkoxid und Stearinsäure
	2	Sweep
	4	Austragung, 150°C
		Sechsmaliges Durchführen durch Walzenmühle
Stufe 3		Brabender-Mischer (300 cm ³), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Compound aus Stufe 2, Schwefel und Beschleuniger
	0.5	Sweep
	1	Austragung
		Walzenmahlen für eine Minute mit adäquatem Band. Austragung und Durchführen von 6 Durchgängen Walzenmahlung. Abzug als Bahn einer benötigten Dicke.

[0117] Die Vulkanisierung wurde in einem beheizten Presse-Satz bei 150°C für eine Dauer (d. h. T90 + 10% der T90, wobei T90 die Zeit ist, die benötigt wird, um 90% der Vulkanisation zu erreichen) durchgeführt, die von einem herkömmlichen Kautschuk-Rheometer ermittelt wurde.

Eigenschaften von Kautschuk/Silica-Kompositen.

[0118] Die Festigkeitseigenschaften der vulkanisierten Proben unter Zugspannung (T300 und T100, Reißdehnung, Zugfestigkeit) wurden gemäß 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 Maximalwert von tan δ 60 innerhalb dieses Deformationsbereiches genommen.

Beispiel 1.

[0119] Ein Silicaaufschlammung mit 27,8 Gew.-% Zeosil® 1165 Silica wurde gemäß obiger Beschreibung im Zusammenhang mit dem Aufschlammungs-Zetapotential-Testverfahren hergestellt. Die Aufschlammung wurde anschließend entweder mit entionisiertem Wasser oder einem aus der Ultrazentrifugation von 27,8 Gew.-% Aufschlammung erhaltenen Überstand verdünnt, um eine Reihe von Silicaaufschlammungen mit verschiedenen Silicakonzentrationen bereitzustellen. Um die Beziehung zwischen der Konzentration der Silicas in der Aufschlammung und das Zetapotential der Aufschlammung zu zeigen, wurde das Zetapotential verschiedener Silicaaufschlammungen gemessen. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, scheint das Zetapotential der Silicaaufschlammung von der Silicakonzentration abzuhängen, wenn die Silicaaufschlammung unter Verwendung von entionisiertem Wasser hergestellt wurde. Wie jedoch in Tabelle 2 gezeigt ist, bleibt das Zetapotential bei verschiedenen Silicakonzentrationen in etwa gleich, wenn die Aufschlammung mit dem aus der Ultrazentrifugation der 27,8 Gew.-%-Aufschlammung erhaltenen Überstands verdünnt wurde.

Tabelle 1

Zetapotential der Aufschlammung aus Silica unter Verwendung von entionisiertem Wasser.

Silica Konzentration in Aufschlammung (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

Zetapotential der Silicaaufschlammung, durch Verdünnen einer 27,8 Gew.-% Silica-Aufschlammung unter Verwendung des Überstandes der 27,8 Gew.-% Silica-Aufschlammung hergestellt.

Silicakonzentration in Aufschlammung (w/w)	6%	22%
Zetapotential (mV)	-31,5	-31,4
pH	4,86	4,79

[0120] Dieses Ergebnis zeigt, dass, wenn solche Silicaaufschlammungen mit entionisiertem Wasser verdünnt werden, eine Erhöhung der Zetapotential-Magnitudo hauptsächlich auf eine Reduktion der Ionenstärke der Aufschlammung zurückzuführen ist. Es wird angenommen, dass die Ionen in der Silicaaufschlammung aus Restsalzen in den Silica herrühren, die aus dem Herstellungsprozess der Silicateilchen vorhanden sind. Die hohe Zetapotential-Magnitudo der Silicaaufschlammungen (allesamt über 30 mV) weist darauf hin, dass die Silica eine hohe elektrostatische Stabilität in der Aufschlammung haben.

Beispiel 2.

[0121] Die Auswirkung der Zugabe von Salz oder Säure zu Silicaaufschlammungen in verschiedenen Konzentrationen auf das Zetapotential dieser Aufschlammungen wird in Tabelle 3 dargelegt. Aufschlammungen wurden in entionisiertem Wasser gemäß dem oben beschriebenen Aufschlammungs-Zetapotential-Testverfahren hergestellt. Die in Tabelle 3 zusammengefassten Daten veranschaulichen die Abhängigkeit des Zetopotentials der Silicaaufschlammungen und destabilisierten Silicaaufschlammungen von der Silicakonzentration, Salzkonzentration und Säurekonzentration. Die Zugabe von Salz oder Säure zur Silicaaufschlammung reduziert die Zetapotential-Magnitudo und damit die Stabilität der Silicaaufschlammung. Wie in Tabelle 3 dargestellt ist, hängt das Zetapotential meistens von der Konzentration des Salzes oder der Säure in der Aufschlammung oder destabilisierten Aufschlammung ab, und nicht von der Silicakonzentration.

Tabelle 3

Zetapotential von Aufschlämmungen und destabilisierten Aufschlämmungen von Silica und bei verschiedenen Aufschlämmungskonzentrationen, Salzkonzentrationen und Säurekonzentrationen.

Silicakonzentration 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	NB
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	NB
22,0	155	0	0	-6,4	NB
6,0	4,6	0	0	-29,9	NB
6,0	10,4	0	0	-23,4	NB
6,0	27,6	0	0	-18,5	NB
6,0	46,4	0	0	-15,4	NB
6,0	140	0	0	-7,7	NB
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	NB
6,0	0	27	0	-33,6	3,84
6,0	0	45	0	-29,9	3,68
6,0	0	174	0	-22,1	3,38
6,0	0	431	0	-18,9	3,61
22,0	0	0	118	-15,3	3,17
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

NB = nicht bestimmt.

[0122] Die Ergebnisse in Tabelle 3 veranschaulichen die Abhängigkeit des Zetapotentials der Silicaaufschlämmungen und destabilisierten Silicaaufschlämmungen von der Essigsäurekonzentration und Silicakonzentration. Die Daten zeigen, dass die Zetapotential-Werte stärker von der Säurekonzentration abhängen als von der Silicakonzentration. Eine ähnliche Beziehung zwischen dem Zetapotential zur Säurekonzentration und Silicakonzentration wird für Ameisensäure beobachtet. Bei einer gegebenen Konzentration reduziert Ameisensäure die Zetapotential-Magnitude stärker als Essigsäure. Wie in Tabelle 3 gezeigt ist, verringert eine Kombination von Ameisensäure und Calciumchlorid wirksam die Zetapotential-Magnitude. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die Stabilität der Silicateilchen in der Aufschlämmung durch Zugabe von Destabilisierungsmitteln, wie beispielsweise Säure oder Salz, oder einer Kombination von Säure und Salz, wirksam reduziert werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden für Calciumnitrat und Calciumacetat beobachtet.

Beispiel 3.

[0123] In diesem Beispiel wurde die Bedeutung der Destabilisierung der Dispersion von Silicateilchen vor dem In-Kontakt-Bringen der Silicadispersion mit Elastomerlatex nachgewiesen. Im Einzelnen wurden vier Experimente unter Verwendung der Mischvorrichtung (c) in **Fig. 1** durchgeführt, die mit drei Einlässen (**3**, **11**, **14**) zum Einspeisen von bis zu drei Fluiden in eine begrenzte Reaktionszone (**13**) bestückt ist, so dass ein Fluid die anderen Fluide als Hochgeschwindigkeitsstrahl mit einer Geschwindigkeit von 15 m/s bis 80 m/s in einem 90°-Winkel trifft (siehe **Fig. 1(c)**). In dreien der vier Experimente wurden die Silica gemäß oben beschriebenen Verfahren B vermahlen, und es wurde optional Essigsäure zugesetzt, wie unten in den Beispielen 3-A bis 3-D beschrieben. Die Aufschlämmung oder destabilisierte Aufschlämmung wurde anschließend mit einem Druck von 100 psig bis 150 psig beaufschlagt und durch den Einlass (**3**) in die begrenzte Reaktionszone bei einem Volumenstrom von 60 Litern pro Stunde (l/h) derart zugeführt, daß die Aufschlämmung oder destabilisierte Aufschlämmung als Hochgeschwindigkeitsstrahl bei 80 m/s in die Reaktionszone eingeführt wurde. Zeitgleich wurde Naturkautschuk-Latex-Konzentrat (60CX12021 Latex, 31 Gew.-% Trockenkautschukgehalt von Chemionics Corporation Tallmadge, Ohio; mit entionisiertem Wasser verdünnt) durch eine peristaltische Pumpe mit einem Volumenstrom von 106 l/h und einer Geschwindigkeit von 1,8 m/s in den zweiten Einlaß (**11**) eingeführt. Diese Flussraten wurden ausgewählt und die Ströme wurden eingestellt, um ein Elastomerkomposit-Produkt zu ergeben, welches 50 phr (Teile pro hundert Gewichtstrockenkautschuk) Silica umfasst. Die Silicaaufschlämmung oder destabilisierte Silicaaufschlämmung und Latex wurden durch die Kombination des langsamen Latexstroms und des Hochgeschwindigkeitsstrahls der Silicaaufschlämmung oder destabilisierten Aufschlämmung, durch das Mitreißen des Latexflusses in dem Strahl der Silicaaufschlämmung oder destabilisierten Silicaaufschlämmung an dem Aufprallpunkt, gemischt. Die Produktionsrate (auf Trockenmaterialbasis) wurde auf 50 kg/h eingestellt. Spezifische tatsächliche Silica:Kautschuk-Verhältnisse in den Kautschukmischungen, die nach dem Verfahren hergestellt wurden, sind in den Beispielen unten aufgeführt. TGA wurde nach dem Trocknen gemäß Verfahren B durchgeführt.

Beispiel 3-A:

[0124] Erstes Fluid: Eine destabilisierte wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica mit 6,2 Gew.-% (oder 1,18 M) Essigsäure wurde, wie oben in Verfahren B beschrieben, hergestellt. Das Zetapotential der destabilisierten Aufschlämmung betrug -14 mV, was darauf hinweist, daß die Aufschlämmung signifikant durch die Säure destabilisiert wurde. Die destabilisierte Silicaaufschlämmung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlass (**3**) gepumpt.

[0125] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde durch den zweiten Einlass (**11**) in die Reaktionszone eingespeist.

[0126] Das erste Fluid prallte in der Reaktionszone auf das zweite Fluid.

[0127] Ergebnisse: Eine Phaseninversion von flüssig zu fest trat in der Reaktionszone auf, sobald die destabilisierte Silicaaufschlämmung und Latex innig durch das Mitreißen des Niedergeschwindigkeitslatexfluss im Hochgeschwindigkeitsstrahl der destabilisierten Silicaaufschlämmung gemischt wurden. Während des Mitreißen wurden die Silica gründlich im Latex verteilt und das Gemisch koagulierte in eine feste Phase, die 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% Wasser enthielt. Als Ergebnis wurde am Auslass der Reaktionszone (**15**) ein Strom einer festen Silica enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase in einer wurm- oder seilförmigen Form erhalten. Das Komposit war elastisch und konnte ohne zu brechen auf bis zu 130% der ursprünglichen Länge gedehnt werden. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass das Elastomerkomposit 58 phr Silica enthielt.

Beispiel 3-B:

[0128] Erstes Fluid: Eine destabilisierte wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica mit 6,2 Gew.-% Essigsäure wurde gemäß oben beschriebenen Verfahren B hergestellt. Das Zetapotential der Aufschlämmung betrug -14 mV, was darauf hinweist, dass die Aufschlämmung signifikant durch die Säure destabilisiert wurde. Die destabilisierte Silicaaufschlämmung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlaß (3) gepumpt.

[0129] Zweites Fluid: Elastomer-Latex wurde in die Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) zugeführt.

[0130] Drittes Fluid: Entionisiertes Wasser wurde in die Reaktionszone durch die dritten Einlaß (14) bei einem Volumenstrom von 60 l/h und einer Geschwindigkeit von 1,0 m/s injiziert.

[0131] Die drei Fluide trafen und prallten in der Reaktionszone aufeinander.

[0132] Ergebnisse: Eine Phaseninversion von flüssig zu fest trat in der Reaktionszone auf und eine feste oder halb feste, silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase in einer seil- oder wurmartigen Form wurde aus dem Auslaß der Reaktionszone gewonnen. Eine erhebliche Menge an trüber Flüssigkeit, die Silica und/oder Latex enthielt, floß mit der festen oder halb festen, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase aus dem Ausgang (7). Die silicahaltige kontinuierliche Kautschukphase enthielt etwa 70 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Komposits. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass das Elastomerkomposit 44 phr Silica enthielt. So hatte die Zugabe von Wasser durch den dritten Einlaß einen negativen Einfluss auf den Prozess, da ein Produkt mit niedrigerem Silicagehalt (44 phr im Gegensatz zu 58 phr in Beispiel 3-A) und erhebliche Abfallprodukte erhalten wurden.

Beispiel 3-C:

[0133] Erstes Fluid: Eine 10 Gew.-%-ige wässrige Essigsäurelösung ohne Silica wurde hergestellt. Eine kontinuierliche Zufuhr der Säureflüssigkeit wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,0 m/s zum Zeitpunkt des Eintritts in die Reaktionszone unter Verwendung einer peristaltischen Pumpe bei einem Volumenstrom von 60 l/h durch den dritten Einlass (14) in die Reaktionszone gepumpt.

[0134] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,8 m/s und einem Volumenstrom von 106 l/h über den zweiten Einlass (11) durch eine peristaltische Pumpe in die Reaktionszone zugeführt.

[0135] Die beiden Fluide trafen und prallten in der Reaktionszone aufeinander.

[0136] Ergebnisse: Eine feste, wurmartige, klebrige Kautschukphase wurde gebildet. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass die feste Kautschukphase kein Silica enthielt.

Beispiel 3-D:

[0137] Erstes Fluid: Eine wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica ohne Essigsäure wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren B hergestellt. Die Silicaaufschlämmung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlass (3) bei einem Volumenstrom von 60 l/h und mit einer Geschwindigkeit von 80 m/s an der Eintrittsstelle in die Reaktionszone gepumpt. Das Zetapotential der Aufschlämmung betrug -32 mV, was darauf hinweist, dass Silica in stabiler Weise in der Aufschlämmung dispergiert wurde. Somit wurde in diesem Beispiel 3-D die Silicaaufschlämmung nicht durch Zugabe von Säure zu der Aufschlämmung vor dem Auftreffen des Latexfluids destabilisiert.

[0138] Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,8 m/s und einem Volumenstrom von 106 l/h in die Reaktionszone über den zweiten Einlass (11) durch eine peristaltische Pumpe zugeführt.

[0139] Drittes Fluid: Nach einer anfänglichen Periode des kontinuierlichen Flusses des ersten und zweiten Fluids, wurde eine 10 Gew.-%-ige wässrige Essigsäurelösung durch den dritten Einlass (14) in die Reaktionszone eingespritzt, bei einem Volumenstrom, der von 0 l/h bis 60 l/h erhöht wurde und einer Geschwindigkeit, die von 0 m/s bis 1,0 m/s erhöht wurde. Alle drei Flüssigkeiten prallten in der Reaktionszone aufeinander und vermischten sich dort.

[0140] Ergebnisse: Zunächst, vor der Injektion der Säure, wurde keine silicahaltige kontinuierliche Kautschukphase gebildet und lediglich trübe Flüssigkeit trat aus dem Ausgang der Reaktionszone (15). Nach der Injektion

von Säure in die Reaktionszone (**13**) begann die Bildung einer wurmartigen, halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase, als der Fluss der Essigsäure durch den dritten Einlass von 0 l/h bis 60 l erhöht wurde. Die aus dem Ausgang fließenden Materialien enthielten noch eine erhebliche Menge an trüber Flüssigkeit, was eine beträchtliche Menge an Abfall anzeigt. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, daß die in diesem Versuchslauf gebildete silicahaltige kontinuierliche Kautschukphase lediglich 25 phr Silica enthielt. Ausgehend von den gewählten Produktionsbedingungen und der verwendeten Menge an Silica würden die Silica, wenn die Silica wie in Beispiel 3A wesentlich in die silicahaltige Kautschukphase Kautschukphase eingebaut worden wären, in einer silicahaltigen Kautschukphase resultieren, die mehr als 50 phr Silica enthielte.

[0141] Diese Experimente zeigen, dass die Silicaaufschlammung vor dem ersten Aufprall mit dem Elastomer-latex destabilisiert werden muß, um die gewünschte silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase zu erreichen. In Beispiel 3-A wurde erreicht, was als ein effizienter Einfang der Silica innerhalb der festen silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase betrachtet wurde, während Beispiel 3-D ein Vergleichsverfahren veranschaulicht, worin eine anfänglich stabile Silicaaufschlammung verwendet wird und das weniger als die Hälfte der Wirksamkeit von Beispiel 3-A zeigt, wo eine anfänglich destabilisierte Silicaaufschlammung verwendet wird. Die Beobachtung einer trüben Flüssigkeit, die die Reaktionszonen-Austrittspunkt verlässt, weist auf unzureichendes Mischen der Silica mit dem Latex hin und auf einen geringeren Anteil an eingefangenen Silica in der kontinuierlichen Kautschukphase. Es wird vermutet, dass in den Vergleichsverfahren 3B und 3D die Destabilisierung der Fluide beim Mischen unzureichend war. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass ein schlechter Einfang von Silica auftritt, wenn zusätzliches Fluid zugegeben wird, während das erste Fluid und das zweite Fluid miteinander gemischt werden, und solche Verfahrensbedingungen erzeugen unerwünschte Mengen an Abfall.

Beispiel 4.

Beispielhaftes Verfahren A-1.

[0142] Wo dies in den folgenden Beispielen angegeben ist, wurde ein Verfahren unter Verwendung des beispielhaften Verfahrens A-1 durchgeführt. Im Verfahren A-1 wurden trocken gefällte Silica und Wasser (filtriertes Leitungswasser, um teilchenförmiges Material zu entfernen) dosiert und kombiniert und anschließend in einer Rotor-Stator-Mühle unter Bildung einer Silicaaufschlammung gemahlen, und die teilchenförmige Aufschlammung wurde weiter in einem Beschickungstank unter Verwendung eines Rührwerkes und einer anderen Rotor-Strator-Mühle gemahlen. Die Silicaaufschlammung wurde daraufhin in einen Lauftank überführt, der mit zwei Rührern ausgestattet war. Das gleiche Verfahren wie zur Bildung der Silicaaufschlammung wurde verwendet, um eine Rußaufschlammung von trockenem Ruß (N-134 Carbon Black, erhalten von der Fa. Cabot Corporation) vorzubereiten. Die Rußaufschlammung wurde in dem Lauftank oben auf die Silicaaufschlammung gegeben. Die Silica-Ruß-Aufschlammung wurde aus dem Lauftank durch einen Homogenisator rezirkuliert und zurück in den Laufank geführt. Eine Säurelösung (Ameisensäure oder Essigsäure, industrial grade von der Fa. Kong Lange Huat Chemicals, Malaysia) wurde anschließend in den Lauftank gepumpt. Die Aufschlammung wurde durch Rühren, und optional mittels der Rezirkulationsschleife in dem Lauftank, in dispergierter Form gehalten. Nach einer geeigneten Zeitdauer wurde die Silica-Ruß-Aufschlammung mit Hilfe des Homogenisators in eine begrenzte Reaktionszone (**13**) geführt, wie beispielsweise jene, die in **Fig. 1a** gezeigt ist. Die Konzentration an Silica und Ruß in der Aufschlammung und die Konzentration der Säure sind nachstehend in den speziellen Beispielen angegeben.

[0143] Der Latex wurde mit einer peristaltischen Pumpe (bei weniger als etwa 40 psig Druck) durch den zweiten Einlass (**11**) in die Reaktionszone (**13**) gepumpt. Die Latexflussrate wurde zwischen etwa 300–1600 kg Latex/h eingestellt, um eine gewünschte Produktionsrate und Silica-Ruß-Beladung in dem resultierenden Produkt zu erhalten. Die homogenisierte, säurehaltige Aufschlammung, wurde unter Druck von dem Homogenisator zu einer Düse gepumpt (0,060"–0,130" Innendurchmesser (ID)) (**3a**), dargestellt durch den ersten Einlaß (**3**) in **Fig. 1(a)**, so dass die Aufschlammung als Hochgeschwindigkeitsstrahl in die Reaktionszone eingeführt wurde. Bei Kontakt mit dem Latex in der Reaktionszone riss der Strahl der Silicaaufschlammung bei einer Geschwindigkeit von 25 m/s bis 120 m/s den mit 1 m/s bis 11 m/s fließenden Latex mit. In den Beispielen gemäß Ausführungsform der Erfindung bewirkte der Aufprall der Silica-Ruß-Aufschlammung auf dem Latex eine innige Durchmischung von Silica-Ruß-Teilchen mit den Kautschukteilchen des Latex, und der Kautschuk wurde koaguliert, wodurch die Silica-Ruß-Aufschlammung und der Latex in ein Material mit einer festen oder halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase transformiert wurde, die 40 bis 95 Gew.-% in dem Material eingeschlossenes Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, enthielt. Die Flussrate der Aufschlammung (500–1800 kg/h) oder die Latex-Flussrate (300–1800 kg/h), oder beide wurden angepasst, um das Silica:Kautschuk-Verhältnis in dem Endprodukt zu ändern (z. B. 15–180 phr Silica) und die gewünschte Produktionsrate zu erreichen. Die Produktionsraten (Trockenmaterialbasis) betragen 200–800

kg/hr. Spezifische Silicagehalte (durch TGA-Analyse) in dem Kautschuk nach dem Entwässern und Trocknen des Materials sind in den Beispielen unten aufgeführt.

Verfahren A-1: Entwässern.

[0144] Das Material wurde aus der Reaktionszone unter Atmosphärendruck bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 bis 800 kg/h (Trockengewicht) in einen Entwässerungsextruder (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH) entladen. Der Extruder (8,5 Zoll ID) war mit einer Druckplatte mit verschiedenen Lochkonfigurationen ausgestattet und wurde bei einer typischen Rotordrehzahl von 90 bis 123 U/min betrieben, einem Druckplattendruck von 400 bis 1300 psig und einer Leistung von 80 kW bis 125 kW. In dem Extruder wurde der Silica und Ruß enthaltende Kautschuk verdichtet und das aus dem silicahaltigen Kautschuk gequetschte Wasser wurde durch einen geschlitzten Fließkanal des Extruders ausgestoßen. Am Austritt des Extruders wurde entwässertes Produkt mit einem typischen Wassergehalt von 15–60 Gew.-% erhalten.

Verfahren A-1: Trocknung und Kühlung.

[0145] Das entwässerte Produkt fiel in einen kontinuierlichen Compounder (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation Ansonia, CT, mit Nr. 7 und 15 Rotoren), wo es getrocknet, mastiziert und mit 1-2 phr Antioxidationsmittel (z. B. 6PPD von Flexsys, St. Louis, MO) und gegebenenfalls Silan-Kupplungsmittel (z. B. NXT Silan, erhalten von Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8 Gew.-% Silan bezogen auf Silicagewicht) gemischt wurde. Die Temperatur des FCM-Wassermantels wurde auf 100°C eingestellt und die FCM-Temperatur an der Austrittsöffnung betrug 140°C bis 180°C. Der Feuchtigkeitsgehalt des aus dem FCM austretenden, mastizierten, entwässerten Elastomerkomposits betrug etwa 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Das Produkt wurde weiter mastiziert und auf einer offenen Mühle abgekühlt. Eine Kautschukplatte des Elastomerkomposits wurde direkt aus der offenen Mühle geschnitten, gewalzt und luftgekühlt.

Herstellung von Kautschukmischungen.

[0146] Gemäß Verfahren A-1 erhaltenes, getrocknetes Elastomerkomposit wurde gemäß der Formulierung in Tabelle C und der Prozedur in Tabelle D compoundiert. Für Elastomerkomposite, denen bei der Trocknung entweder Silan oder Antioxidationsmittel zugegeben wurde, ist die endgültige Kompositzusammensetzung wie in Tabelle C angegeben. Die Menge der während der Compoundierung zugesetzten Silan-Kupplungsmittel und/oder Antioxidationsmittel wurde entsprechend angepasst.

Tabelle C

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

* N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Flexsys, St. Louis, MO)

** aktive Hauptkomponente: S-(3-(triethoxysilyl)propyl)octanthioat (Momentive, Friendly, WV)

*** Diphenylguanidin (Akrochem, Akron, OH)

**** N-tert-Butylbenzothiazol-2-Sulfenamid (Emerald Performance Materialien, Cuyahoga Falls, OH)

NR = Naturkautschuk

S = wie angegeben

Tabelle D

	Zeit (min)	Operation
Stufe 1		Brabender-Mischer (300 cm ³), 65% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Kautschuk-Silica-Ruß-Komposit
	1	Zugabe Silan-Kopplungsmittel, 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
Stufe 2		Brabender-Mischer (300 cm ³), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Compound aus Stufe 1
	1	Zugabe Zinkoxid und Stearinsäure
	2	Sweep
	4	Austragung, 150°C
		Sechsmaliges Durchführen durch Walzenmühle
Stufe 3		Brabender-Mischer (300 cm ³), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100°C
	0	Zugabe Compound aus Stufe 2, Schwefel und Beschleuniger
	0.5	Sweep
	1	Austragung
		Walzenmahlen für eine Minute mit adäquatem Band. Austragung und Durchführen von 6 Durchgängen Walzenmahlung. Abzug als Bahn einer benötigten Dicke.

[0147] Die Vulkanisierung wurde in einem beheizten Presse-Satz bei 150°C für eine Dauer (d. h. T90 + 10% der T90, wobei T90 die Zeit ist, die benötigt wird, um 90% der Vulkanisation zu erreichen) durchgeführt, die von einem herkömmlichen Kautschuk-Rheometer ermittelt wurde.

Eigenschaften von Kautschuk/Silica-Ruß-Verbindungen.

[0148] Die Festigkeitseigenschaften der vulkanisierten Proben unter Zugspannung (T300 und T100, Reißdehnung, Zugfestigkeit) wurden gemäß ASTM-Standard D-412 gemessen. $\tan \delta_{60^\circ}$ wurde unter Verwendung eines Bereichs der dynamischen Deformation in Torsion zwischen 0,01% und 60% bei 10 Hz und 60°C bestimmt. $\tan \delta_{\max}$ wurde als der Maximalwert von $\tan \delta_{60}$ innerhalb dieses Deformationsbereiches genommen.

[0149] In diesen Beispielen wurde das Verfahren gemäß verschiedener Ausführungsformen der Erfindung in der in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung (entweder (a) oder (b)) unter verschiedenen Bedingungen, wie in Tabelle 4 beschrieben, unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens A-1 ausgeführt. Die Betriebsbedingungen wurden ausgewählt, um eine feste oder halbfeste, silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase mit den in Tabelle 4 gezeigten Silica-Ruß:Kautschuk-Verhältnissen zu ergeben.

Tabelle 4

Beispiel	Silica ^a Konzentration in Auf- schlammung (Gew.-%)	Ruß ^a Konzentration in Auf- schlammung (Gew.-%)	Latex Typ	Kau- tschuk- gehalt in Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew.-% NH ₃ (Gew.-%)	Salztyp	Salz Konzentration in Auf- schlammung (wt%)	Zeta Po- tential (Schätz.) ^b (mV)
4-1	15	1,5	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-11,3
4-2	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-3	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-4	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-5	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-6	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-7	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-8	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0
4-9	12,3	2,7	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-15,0

N/A = nicht anwendbar, NB = nicht bestimmt

a: Alle Beispiele verwendeten Zeosil[®] Z1165 MP gefällte Silica. Alle Beispiele verwendeten N134 Carbon Black von der Fa. Cabot Corporation.

b: Zetapotential-Werte wurden durch Interpolation von experimentell bestimmten Kurven der Zetapotential-Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes oder der Säure der Aufschlammungen bei gleichem Silica-Grad geschätzt.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bei- spiel	Säure- typ	Säure Gew.-% in Aufschläm- mung (Gew.-%)	Säure/NH ₃ Mol- verhältnis	Einlass- düsen- Geschw. c (m/s)	Tats. Silica- Bela- dung (phr)	Tats. Ruß- Bela- dung (phr)	Auf- schläm- mung Fluß- rate d (L/hr)	Latex Fluß- rate d (L/hr)	Auf- schläm- mung- Latex Fluß- raten- verhältnis (v/v)
4-1	Amei- sen-	2,00	1,59	41	44	6	800	626	1,278
4-2	Essig-	5,07	4,64	42	44	15	800	411	1,947
4-3	Essig-	5,07	4,64	42	44	15	800	411	1,947
4-4	Essig-	5,07	3,77	42	34,2	13,5	800	506	1,582
4-5	Essig-	5,07	3,77	65	30,4	10,6	800	506	1,582
4-6	Essig-	5,07	4,64	65	37	14,6	800	411	1,947
4-7	Essig-	5,07	4,64	42	29,5	9,1	800	411	1,947
4-8	Essig-	5,07	4,64	42	44,2	13,8	800	411	1,947
4-9	Essig-	5,07	4,64	42	43,6	13,6	800	411	1,947

c. Die Einlassdüsen-Geschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Silica-Rußaufschlammung beim Durchgang durch eine Düse (3a) am ersten Einlass (3) zur Reaktionszone (13) vor dem Kontakt mit Latex.

d. Aufschlammungs- und Latex-Flussraten sind die Volumenströme der Silica-Ruß-Aufschlammung bzw. des Latexfluids beim Eintreffen in die Reaktionszone in L/h.

[0150] In allen obigen Beispielen in Tabelle 4 ergaben die ausgewählten Betriebsbedingungen eine feste, Silica und Ruß enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase in einer etwa zylindrischen Form. Das Produkt enthielt eine große Menge an Wasser, war elastisch und komprimierbar, und trieb bei manueller Kompression unter Beibehaltung des Feststoffgehalts Wasser aus. Das feste Material konnte gestreckt werden. Beispielsweise konnte das Material auf 130–150% seiner ursprünglichen Länge gestreckt oder gedehnt werden, ohne zu brechen. Einige der Kautschukeigenschaften der Komposite sind in der nachstehenden Tabelle 5 gezeigt. Es wurde beobachtet, dass Silica- und Ruß-Teilchen gleichmäßig über eine kontinuierliche Kautschukphase hinweg verteilt waren, und dieses Produkt war im Wesentlichen frei von freiem Silicateilchen und größeren Silicakörnern, sowohl auf den Außen- als auch auf den Innenflächen. Um die Silica und Ruß enthaltende, kontinuierliche Kautschukphase auszubilden, mussten nicht nur die Silica destabilisiert werden (beispielsweise durch vorherige Behandlung mit Säuren und/oder Salzen), sondern die Volumenströme der destabilisierten Silicaaufschlammung relativ zum Latex mussten eingestellt werden, um sowohl ein gewünschtes Silica:Kautschuk-Verhältnis (phr) in dem Elastomerkomposit zu erzielen als auch das Ausmaß der Destabilisierung der Aufschlammung mit der Mischgeschwindigkeit von Aufschlammung und Latex und mit der Koagulationsrate der Latexkautschukteilchen abzustimmen. Durch derartige Anpassungen wurde, nach dem Mitreißen des Latex mit der Silicaaufschlammung und die damit verbundene innige Verteilung der Silicateilchen (und Rußpartikel) in den Kautschuk, aus dem Kautschuk in dem Latex eine feste oder halb feste kontinuierliche Phase, innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde nachdem die Fluide in dem begrenzten Volumen der Reaktionszone kombiniert wurden. Somit wurden durch das Verfahren einzigartige Silica-Ruß-Elastomerkomposite erhalten, mittels eines kontinuierlichen Fluidaufprallschritts mit ausreichender Geschwindigkeit, ausgewählten Fluidfeststoffkonzentrationen und -volumina, und eingestellten Fluid-Flussraten, um eine einheitliche und innige Ver-

teilung der feinteiligen Silica im Latex und, parallel zu dieser Verteilung, die Phaseninversion des Kautschuks von flüssig nach fest zu bewirken.

Tabelle 5

Beispiel Nummer	T300/T100	Tan delta @ 60°C	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%) * Zugfestigkeit (MPa)
4-1	5,19	0,089	32,20	535
4-2	4,98	0,113	29,31	463
4-3	4,99	0,106	29,74	455
4-4	5,78	0,084	34,72	529
4-5	5,60	0,093	31,37	468
4-6	5,35	0,110	31,86	504
4-7	4,86	0,127	29,64	448
4-8	4,85	0,123	29,45	446
4-9	4,48	0,118	29,61	457

[0151] Die in diesen Beispielen gebildeten Elastomerkomposite hatten annehmbare Kautschukeigenschaften und zeigten besonders vorteilhafte T300/100-Eigenschaften bei einem Komposit, in dem Silica und Ruß im Komposit dispergiert sind. Wie in diesen Beispielen gezeigt wird, kann ein fester, Silica und Ruß enthaltender Kautschukphasengegenstand mindestens 40 phr in Naturkautschuk dispergierte Silica und mindestens 40 Gew.-% einer wässrigen Flüssigkeit umfassen und eine Längenabmessung (L) aufweisen, wobei der feste, Silica und Ruß enthaltende Kautschukphasengegenstand um 130–150% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.

[0152] Die vorliegende Erfindung umfasst die folgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale in beliebiger Reihenfolge und/oder in beliebiger Kombination:

1. Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposits, welches umfasst:

(a) Bereitstellen eines druckbelasteten kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem ersten Fluid, welches dispergierte Teilchen und eine destabilisierte Silicadispersion umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem zweiten Fluid, welches Elastomerlatex umfasst;

(b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem zweiten Fluid, um einen Silicagehalt von etwa 15 phr bis etwa 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;

(c) Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um die Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, zur Bereitstellung einer Strömung einer festen, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase;

wobei das zumindest erste Fluid bereitgestellt wird als:

i) zwei Ströme, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder

ii) ein einzelner Strom, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder:

iii) ein einzelner Strom aus einer destabilisierten Dispersion, die Silica oder Ruß umfasst.

2. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das zumindest erste Fluid eine destabilisierte Dispersion, die Silica oder Ruß umfasst, ist, und wobei das Verfahren ferner das Vereinen von trockenem Ruß, trockener Silica und einem wässrigen Medium umfasst, um die destabilisierte Dispersion zu erhalten, welche mindestens 45 Gew.-% Silica im Bezug auf die Gesamtteilchenmenge, und Ruß umfasst.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, ferner umfassend einen Schritt der mechanischen Bearbeitung einer oder mehrerer der Dispersion(en).

4. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der mechanische Bearbeitungsschritt das Vermahlen, Brechen, Zerkleinern, Vollversetzen, Verarbeiten unter hoher Scherkraft, oder beliebige Kombinationen davon umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der mechanische Bearbeitungsschritt der Dispersion ein Vermahlen in einem oder mehreren Schritten umfasst.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der mechanische Bearbeitungsschritt die Teilchenagglomeration reduziert und/oder die Partikelgrößenverteilung einstellt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposits, welches umfasst:
 - (a) Bereitstellen eines druckbelasteten kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem ersten Fluid, welches dispergierte Teilchen und eine destabilisierte Silicadispersion umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem zweiten Fluid, welches Elastomerlatex umfasst;
 - (b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem zweiten Fluid, um einen Silicagehalt von etwa 15 phr bis etwa 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
 - (c) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms aus fluidisiertem Ruß in trockener Form,
 - (d) Vereinen des ersten Fluidstroms, des zweiten Fluidstroms, und des Rußes mit einer ausreichend energetischen Wucht, um die Silica und den Ruß innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, zur Bereitstellung einer Strömung einer festen, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase; wobei der Rußstrom mit dem ersten Fluid vor dem Schritt d) oder mit dem zweiten Fluid vor dem Schritt d) vereint wird, oder im Schritt d) hinzugefügt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Silica-Elastomer-Komposit Ruß in einer Menge von etwa 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtteilchenmenge im Silica-Elastomer-Komposit, umfasst.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Strömung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase innerhalb von zwei Sekunden oder weniger nach dem Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms gebildet wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Strömung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase innerhalb von etwa 50 Millisekunden bis etwa 1500 Millisekunden nach dem Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms gebildet wird.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das erste Fluid im Schritt (a) ferner mindestens ein Salz umfasst.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das erste Fluid im Schritt (a) ferner mindestens eine Säure umfasst.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die feste oder halb feste, silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase etwa 40 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% Wasser oder wässrige Flüssigkeit umfasst.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Vereinen in einer Reaktionszone mit einem Volumen von etwa 10 cm³ bis etwa 500 cm³ erfolgt.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,4:1 bis 3,2:1 aufweisen.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,2:1 bis 2,8:1 aufweisen.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, 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.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, 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.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, 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.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure umfasst, und wobei der Elastomerlatex in dem zweiten Fluid eine Ammoniakkonzentration von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 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.

21. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposits etwa 35 phr bis etwa 115 phr beträgt.
22. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposits etwa 40 phr bis etwa 115 phr beträgt.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion etwa 6 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% Silica umfasst.
24. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion etwa 10 Gew.-% bis etwa 28 Gew.-% Silica umfasst.
25. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, ferner umfassend die Rückgewinnung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase bei Umgebungsdruck.
26. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das erste Fluid, welches die destabilisierte Dispersion von Siliciumdioxid umfasst, ein Zetapotential mit einer Magnitude von weniger als 30 mV aufweist.
27. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz enthält, wobei die Salzionenkonzentration in der destabilisierten Dispersion etwa 10 mM bis etwa 160 mM beträgt.
28. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz enthält, und das Salz in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, enthalten ist.
29. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure enthält, und die Säure in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von etwa 0,8 Gew.-% bis etwa 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, enthalten ist.
30. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure enthält, und die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion etwa 200 mM bis etwa 1000 mM beträgt.
31. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Schritt (c) mit dem kontinuierlichen Fluss des ersten Fluids aufweisend eine Geschwindigkeit A und dem kontinuierlichen Fluss des zweiten Fluids aufweisend eine Geschwindigkeit B durchgeführt wird, und die Geschwindigkeit A mindestens doppelt so hoch ist wie Geschwindigkeit B.
32. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Schritt (c) in einer halb-begrenzten Reaktionszone durchgeführt wird, und das erste Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, welche ausreichend ist, um nach dem Vereinen mit dem zweiten Fluid eine Kavitation in der Reaktionszone zu bewirken.
33. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das zweite Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, welche ausreichend ist, um eine turbulente Strömung zu erzeugen.
34. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Silicadispersion oberflächenmodifizierte Silica mit hydrophoben Oberflächenresten umfasst.
35. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das erste Fluid eine wässrige Flüssigkeit umfasst.
36. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das erste Fluid eine wässrige Flüssigkeit, etwa 6 Gew.-% bis etwa 31 Gew.-% Silica, und mindestens 3 Gew.-% Ruß umfasst.
37. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das erste Fluid eine wässrige Flüssigkeit und ferner mindestens ein Salz sowie mindestens eine Säure umfasst.
38. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Verfahren ferner einen Schritt der Destabilisierung einer Silicadispersion umfasst, in dem ein pH-Wert der Silicadispersion abgesenkt wird, um die destabilisierte Silicadispersion in Schritt (a) bereitzustellen.
39. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Verfahren ferner einen Schritt der Destabilisierung einer Silicadispersion umfasst, in dem ein pH-Wert der Silicadispersion auf einen pH-Wert von 2 bis 4 abgesenkt wird, um die destabilisierte Silica-dispersion in Schritt (a) bereitzustellen.
40. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Silica eine hydrophile Oberfläche aufweist.
41. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Silica eine hoch dispergierbare Silica (HDS) ist.

42. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Säure Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, oder beliebige Kombinationen davon umfasst.
43. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Säure ein Molekulargewicht oder ein mittleres Molekulargewicht von kleiner als 200 aufweist.
44. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Salz mindestens ein Salz eines Metalls der Gruppen 1, 2, oder 13 umfasst.
45. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Salz ein Calciumsalz, Magnesiumsalz, Aluminiumsalz, oder eine Kombination davon ist.
46. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt der mechanischen Bearbeitung der Silica zur Verminderung der Teilchenagglomeration und/oder der Einstellung der Partikelgrößenverteilung umfasst.
47. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Silica gefällte Silica, pyrogene Silica, kolloidales Siliciumdioxid, oder Kombinationen davon darstellt.
48. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Silica eine BET-Oberfläche von etwa 20 m²/g bis etwa 450 m²/g aufweist.
49. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Elastomerlatex Naturkautschuklatex ist.
50. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Feldlatex, Latex-Konzentrats, entschlämmten Latex, chemisch modifizierten Latex, enzymatisch modifizierten Latex oder beliebigen Kombinationen davon vorliegt.
51. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, bei dem der Naturkautschuklatex in Form eines epoxidierten Naturkautschuk-Latex vorliegt.
52. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Latex-Konzentrats vorliegt.
53. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, ferner umfassend das Mischen des Silica-Elastomer-Komposits mit zusätzlichem Elastomer, um eine Elastomer-Verbundmischung zu bilden.
54. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung, umfassend:
- (a) das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, und
 - (b) das Mischen des Silica-Elastomer-Komposits mit weiteren Komponenten, um eine Kautschukmischung zu bilden, wobei die weiteren Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel, Schwefel, ein anderes Polymer als ein Elastomerlatex, Katalysator, Extenderöl, Harz, Haftmittel, einen oder mehrere zusätzliche Elastomer-Verbundwerkstoff(e) oder verstärkenden Füllstoff, oder beliebige Kombinationen davon umfassen.
55. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukartikels ausgewählt aus Reifen, Formteilen, Halterungen, Auskleidungen, Förderbändern, Dichtungen, oder Manteln, umfassend:
- (a) das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 - (b) das Vermischen des Silica-Elastomer-Komposits mit anderen Komponenten zur Bereitstellung eines Komposites, und
 - (c) das Vulkanisieren des Komposites, um den Kautschukartikel zu bilden.
56. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, ferner umfassend die Durchführung eines oder mehrere Nachbearbeitungsschritte nach der Gewinnung des Silica-Elastomer-Komposits.
57. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Nachbearbeitungsschritte mindestens einen der folgenden Schritte umfassen:
- a) das Entwässern des Silica-Elastomer-Komposits, um eine entwässerte Mischung zu erhalten;
 - b) das Mischen oder Compoundieren der entwässerten Mischung, um ein compoundiertes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
 - c) das Vermahlen des compoundierten Silica-Elastomer-Komposits, um ein gemahlenes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
 - d) das Granulieren oder Vermischen des gemahlenen Silica-Elastomer-Komposits;
 - e) das Verpacken des Silica-Elastomer-Komposit in Ballen nach dem Granulieren oder Vermischen, um ein in Ballen geformtes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
 - f) das Extrudieren des Silica-Elastomer-Komposits;
 - g) das Kalendrieren des Silica-Elastomer-Komposits; und/oder
 - h) gegebenenfalls das Brechen des in Ballen geformten Silica-Elastomer-Komposits und Vermischen mit weiteren Komponenten.

58. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Nachbearbeitungsschritte zumindest das Walzen des Silica-Elastomer-Komposits umfassen.
59. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren der festen oder halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase umfassen, um etwa 1 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% des darin enthaltenen wässrigen Fluids zu entfernen.
60. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Elastomerlatex beim Kombinieren der destabilisierten Silicadispersion mit mindestens einem destabilisierenden Mittel in Kontakt gebracht wird.
61. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, weiterhin umfassend das In-Kontakt-Bringen der Strömung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase mit mindestens einem destabilisierenden Mittel.
62. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, ferner umfassend einen oder mehrere der folgenden Schritte anhand der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase:
- Überführen der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase in einen Auffangbehälter oder -gefäß;
 - Erhitzen der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase, um den Wassergehalt zu verringern;
 - Behandeln der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase in einem Säurebad;
 - mechanisches Verarbeiten der festen oder halbfesten silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase, um den Wassergehalt zu reduzieren.
63. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Silica-Elastomer-Komposit eine halb feste silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase enthält, und wobei das Verfahren weiterhin das Verarbeiten der halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu einer festen, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase umfasst.
64. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Verarbeiten der halbfesten silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu einer festen silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase durch Behandlung mit einem wässrigen Fluid erfolgt, welches mindestens eine Säure oder mindestens ein Salz, oder eine Kombination aus mindestens eine Säure und mindestens ein Salz umfasst
65. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das zweite Fluid eine Mischung aus zwei oder mehreren verschiedenen Elastomerlatizes umfasst.
66. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei das Verfahren ferner das Bereitstellen eines oder mehrerer zusätzlicher Fluide und das Kombinieren des zusätzlichen Fluids oder der zusätzlichen Fluide mit dem ersten Fluidstrom und dem zweiten Fluidstrom umfasst, wobei das/die zusätzliche(n) Fluid(e) eine oder mehrere Elastomerlatex-Flüssigkeiten umfassen, und das/die zusätzliche(n) Fluid(e) gleich dem Elastomerlatex in der genannten zweiten Flüssigkeitsstrom ist/sind oder sich von diesem unterscheidet/unterscheiden.
67. Verfahren nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposits etwa 26 phr bis etwa 180 phr beträgt.
68. Ein fester, Silica und Ruß enthaltender Gegenstand mit kontinuierlicher Kautschukphase, enthaltend mindestens 25 phr in Naturkautschuk dispergierte Silica, und mindestens 40 Gew.-% einer wässrigen Flüssigkeit, und aufweisend eine Längenabmessung (L); wobei der Gegenstand mit kontinuierlicher Kautschukphase um 130–150% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.
69. Der feste, Silica und Ruß enthaltende Gegenstand mit kontinuierlicher Kautschukphase nach einem der vorstehenden oder nachfolgenden Aspekte/Ausführungsformen/Merkmale, ferner umfassend mindestens 10 phr Ruß, welches in dispergierter Form in dem Naturkautschuk vorliegt.

[0153] 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 keine Beschränkung ist in Bezug auf kombinierbare Merkmale beabsichtigt.

[0154] 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 spezifische Bereiche offenbart werden, die aus irgendeinem Paar von irgendeiner oberen Bereichsgrenze oder bevorzugtem Wert und irgendeiner

unteren Bereichsgrenze oder bevorzugtem 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 Bereiches angegeben sind.

[0155] 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 und der Geist der Erfindung durch die folgenden Ansprüche und deren Äquivalente angegeben wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposits, welches umfasst:

(a) Bereitstellen eines druckbelasteten kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem ersten Fluid, welches dispergierte Teilchen und eine destabilisierte Silicadispersion umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem zweiten Fluid, welches Elastomerlatex umfasst;

(b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem zweiten Fluid, um einen Silicagehalt von etwa 15 phr bis etwa 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;

(c) Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um die Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, zur Bereitstellung einer Strömung einer festen, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase;

wobei das zumindest erste Fluid bereitgestellt wird als:

i) zwei Ströme, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder

ii) ein einzelner Strom, umfassend eine Ruß enthaltende Dispersion und eine destabilisierte silicahaltige Dispersion; oder:

iii) ein einzelner Strom aus einer destabilisierten Dispersion, die Silica oder Ruß umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zumindest erste Fluid eine destabilisierte Dispersion, die Silica oder Ruß umfasst, ist, und wobei das Verfahren ferner das Vereinen von trockenem Ruß, trockener Silica und einem wäßrigen Medium umfasst, um die destabilisierte Dispersion zu erhalten, welche mindestens 45 Gew.-% Silica im Bezug auf die Gesamtteilchenmenge, und Ruß umfasst.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend einen Schritt der mechanischen Bearbeitung einer oder mehrerer der Dispersion(en).

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der mechanische Bearbeitungsschritt das Vermahlen, Brechen, Zerkleinern, Vollversetzen, Verarbeiten unter hoher Scherkraft, oder beliebige Kombinationen davon umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der mechanische Bearbeitungsschritt der Dispersion ein Vermahlen in einem oder mehreren Schritten umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der mechanische Bearbeitungsschritt die Teilchenagglomeration reduziert und/oder die Partikelgrößenverteilung einstellt.

7. Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposits, welches umfasst:

(a) Bereitstellen eines druckbelasteten kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem ersten Fluid, welches dispergierte Teilchen und eine destabilisierte Silicadispersion umfasst, und eines kontinuierlichen Stroms aus zumindest einem zweiten Fluid, welches Elastomerlatex umfasst;

(b) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem zweiten Fluid, um einen Silicagehalt von etwa 15 phr bis etwa 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;

(c) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms aus fluidisiertem Ruß in trockener Form,

(d) Vereinen des ersten Fluidstroms, des zweiten Fluidstroms, und des Rußes mit einer ausreichend energetischen Wucht, um die Silica und den Ruß innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, zur Bereitstellung einer Strömung einer festen, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halb-festen, Silica und Ruß enthaltenden, kontinuierlichen Kautschukphase;

wobei der Rußstrom mit dem ersten Fluid vor dem Schritt d) oder mit dem zweiten Fluid vor dem Schritt d) vereint wird, oder im Schritt d) hinzugefügt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Silica-Elastomer-Komposit Ruß in einer Menge von etwa 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteilchenmenge im Silica-Elastomer-Komposit, umfasst.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Strömung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase innerhalb von zwei Sekunden oder weniger nach dem Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Strömung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase innerhalb von etwa 50 Millisekunden bis etwa 1500 Millisekunden nach dem Vereinen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms gebildet wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Fluid im Schritt (a) ferner mindestens ein Salz umfasst.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Fluid im Schritt (a) ferner mindestens eine Säure umfasst.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die feste oder halbfeste, silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase etwa 40 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% Wasser oder wässrige Flüssigkeit umfasst.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Vereinen in einer Reaktionszone mit einem Volumen von etwa 10 cm³ bis etwa 500 cm³ erfolgt.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,4:1 bis 3,2:1 aufweisen.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis des ersten Fluids zum zweiten Fluid von 0,2:1 bis 2,8:1 aufweisen.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, 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.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, 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.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, 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.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure umfasst, und wobei der Elastomerlatex in dem zweiten Fluid eine Ammoniakkonzentration von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 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.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposits etwa 35 phr bis etwa 115 phr beträgt.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposits etwa 40 phr bis etwa 115 phr beträgt.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion etwa 6 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% Silica umfasst.

24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion etwa 10 Gew.-% bis etwa 28 Gew.-% Silica umfasst.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend die Rückgewinnung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase bei Umgebungsdruck.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Fluid, welches die destabilisierte Dispersion von Siliciumdioxid umfasst, ein Zetapotential mit einer Magnitude von weniger als 30 mV aufweist.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz enthält, wobei die Salzionenkonzentration in der destabilisierten Dispersion etwa 10 mM bis etwa 160 mM beträgt.
28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens ein Salz enthält, und das Salz in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, enthalten ist.
29. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure enthält, und die Säure in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von etwa 0,8 Gew.-% bis etwa 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, enthalten ist.
30. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die destabilisierte Silicadispersion mindestens eine Säure enthält, und die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion etwa 200 mM bis etwa 1000 mM beträgt.
31. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schritt (c) mit dem kontinuierlichen Fluss des ersten Fluids aufweisend eine Geschwindigkeit A und dem kontinuierlichen Fluss des zweiten Fluids aufweisend eine Geschwindigkeit B durchgeführt wird, und die Geschwindigkeit A mindestens doppelt so hoch ist wie Geschwindigkeit B.
32. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Schritt (c) in einer halb-begrenzten Reaktionszone durchgeführt wird, und das erste Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, welche ausreichend ist, um nach dem Vereinen mit dem zweiten Fluid eine Kavitation in der Reaktionszone zu bewirken.
33. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zweite Fluid eine Geschwindigkeit aufweist, welche ausreichend ist, um eine turbulente Strömung zu erzeugen.
34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silicadispersion oberflächenmodifizierte Silica mit hydrophoben Oberflächenresten umfasst.
35. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Fluid eine wässrige Flüssigkeit umfasst.
36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Fluid eine wässrige Flüssigkeit, etwa 6 Gew.-% bis etwa 31 Gew.-% Silica, und mindestens 3 Gew.-% Ruß umfasst.
37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste Fluid eine wässrige Flüssigkeit und ferner mindestens ein Salz sowie mindestens eine Säure umfasst.
38. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren ferner einen Schritt der Destabilisierung einer Silicadispersion umfasst, in dem ein pH-Wert der Silicadispersion abgesenkt wird, um die destabilisierte Silicadispersion in Schritt (a) bereitzustellen.
39. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren ferner einen Schritt der Destabilisierung einer Silicadispersion umfasst, in dem ein pH-Wert der Silicadispersion auf einen pH-Wert von 2 bis 4 abgesenkt wird, um die destabilisierte Silicadispersion in Schritt (a) bereitzustellen.
40. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silica eine hydrophile Oberfläche aufweist.

41. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silica eine hoch dispergierbare Silica (HDS) ist.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 12, 18 bis 20, 29, 30, oder 37, wobei die Säure Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, oder beliebige Kombinationen davon umfasst.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 12, 18 bis 20, 29, 30, 37 oder 42, wobei die Säure ein Molekulargewicht oder ein mittleres Molekulargewicht von kleiner als 200 aufweist.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 11, 17, 27, oder 28, wobei das Salz mindestens ein Salz eines Metalls der Gruppen 1, 2, oder 13 umfasst.
45. Verfahren nach Anspruch 44, wobei das Salz ein Calciumsalz, Magnesiumsalz, Aluminiumsalz, oder eine Kombination davon ist.
46. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt der mechanischen Bearbeitung der Silica zur Verminderung der Teilchenagglomeration und/oder der Einstellung der Partikelgrößenverteilung umfasst.
47. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silica gefällte Silica, pyrogene Silica, kolloidales Siliciumdioxid, oder Kombinationen davon darstellt.
48. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Silica eine BET-Oberfläche von etwa 20 m²/g bis etwa 450 m²/g aufweist.
49. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elastomerlatex Naturkautschuklatex ist.
50. Verfahren nach Anspruch 49, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Feldlatex, Latex-Konzentrats, entschlämmten Latex, chemisch modifizierten Latex, enzymatisch modifizierten Latex oder beliebigen Kombinationen davon vorliegt.
51. Verfahren nach Anspruch 49, bei dem der Naturkautschuklatex in Form eines epoxidierten Naturkautschuk-Latex vorliegt.
52. Verfahren nach Anspruch 49, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Latex-Konzentrats vorliegt.
53. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend das Mischen des Silica-Elastomer-Komposits mit zusätzlichem Elastomer, um eine Elastomer-Verbundmischung zu bilden.
54. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung, umfassend:
(a) das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, und
(b) das Mischen des Silica-Elastomer-Komposits mit weiteren Komponenten, um eine Kautschukmischung zu bilden, wobei die weiteren Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel, Schwefel, ein anderes Polymer als ein Elastomerlatex, Katalysator, Extenderöl, Harz, Haftmittel, einen oder mehrere zusätzliche Elastomer-Verbundwerkstoff(e) oder verstärkenden Füllstoff, oder beliebige Kombinationen davon umfassen.
55. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukartikels ausgewählt aus Reifen, Formteilen, Halterungen, Auskleidungen, Förderbändern, Dichtungen, oder Manteln, umfassend:
(a) das Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
(b) das Vermischen des Silica-Elastomer-Komposits mit anderen Komponenten zur Bereitstellung eines Komposites, und
(c) das Vulkanisieren des Komposites, um den Kautschukartikel zu bilden.
56. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend die Durchführung eines oder mehrere Nachbearbeitungsschritte nach der Gewinnung des Silica-Elastomer-Komposits.
57. Verfahren nach Anspruch 56, wobei die Nachbearbeitungsschritte mindestens einen der folgenden Schritte umfassen:

- a) das Entwässern des Silica-Elastomer-Komposits, um eine entwässerte Mischung zu erhalten;
- b) das Mischen oder Compoundieren der entwässerten Mischung, um ein compoundiertes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- c) das Vermahlen des compoundierten Silica-Elastomer-Komposits, um ein gemahlenes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- d) das Granulieren oder Vermischen des gemahlten Silica-Elastomer-Komposits;
- e) das Verpacken des Silica-Elastomer-Komposit in Ballen nach dem Granulieren oder Vermischen, um ein in Ballen geformtes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
- f) das Extrudieren des Silica-Elastomer-Komposits;
- g) das Kalendrieren des Silica-Elastomer-Komposits; und/oder
- h) gegebenenfalls das Brechen des in Ballen geformten Silica-Elastomer-Komposits und Vermischen mit weiteren Komponenten.

58. Verfahren nach Anspruch 56, wobei die Nachbearbeitungsschritte zumindest das Walzen des Silica-Elastomer-Komposits umfassen.

59. Verfahren nach Anspruch 56, wobei die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren der festen oder halbfesten Silica-haltigen, kontinuierlichen Kautschukphase umfassen, um etwa 1 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% des darin enthaltenen wässrigen Fluids zu entfernen.

60. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elastomerlatex beim Kombinieren der destabilisierten Silicadispersion mit mindestens einem destabilisierendem Mittel in Kontakt gebracht wird.

61. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend das In-Kontakt-Bringen der Strömung der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase mit mindestens einem destabilisierendem Mittel.

62. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend einen oder mehrere der folgenden Schritte anhand der festen oder halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase:

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

63. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Silica-Elastomer-Komposit eine halbfeste silicahaltige, kontinuierliche Kautschukphase enthält, und wobei das Verfahren weiterhin das Verarbeiten der halbfesten, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu einer festen, silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase umfasst.

64. Verfahren nach Anspruch 63, wobei das Verarbeiten der halbfesten silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase zu einer festen silicahaltigen, kontinuierlichen Kautschukphase durch Behandlung mit einem wässrigen Fluid erfolgt, welches mindestens eine Säure oder mindestens ein Salz, oder eine Kombination aus mindestens eine Säure und mindestens ein Salz umfasst

65. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zweite Fluid eine Mischung aus zwei oder mehreren verschiedenen Elastomerlatizes umfasst.

66. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren ferner das Bereitstellen eines oder mehrerer zusätzlicher Fluide und das Kombinieren des zusätzlichen Fluids oder der zusätzlichen Fluide mit dem ersten Fluidstrom und dem zweiten Fluidstrom umfasst, wobei das/die zusätzliche(n) Fluid(e) eine oder mehrere Elastomerlatex-Flüssigkeiten umfassen, und das/die zusätzliche(n) Fluid(e) gleich dem Elastomerlatex in der genannten zweiten Flüssigkeitsstrom ist/sind oder sich von diesem unterscheidet/unterscheiden.

67. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposits etwa 26 phr bis etwa 180 phr beträgt.

68. Ein fester, Silica und Ruß enthaltender Gegenstand mit kontinuierlicher Kautschukphase, enthaltend mindestens 25 phr in Naturkautschuk dispergierte Silica, und mindestens 40 Gew.-% einer wässrigen Flüssigkeit, und aufweisend eine Längenabmessung (L); wobei der Gegenstand mit kontinuierlicher Kautschukphase um 130–150% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.

69. Der feste, Silica und Ruß enthaltende Gegenstand mit kontinuierlicher Kautschukphase nach Anspruch 68, ferner umfassend mindestens 10 phr Ruß, welches in dispergierter Form in dem Naturkautschuk vorliegt.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

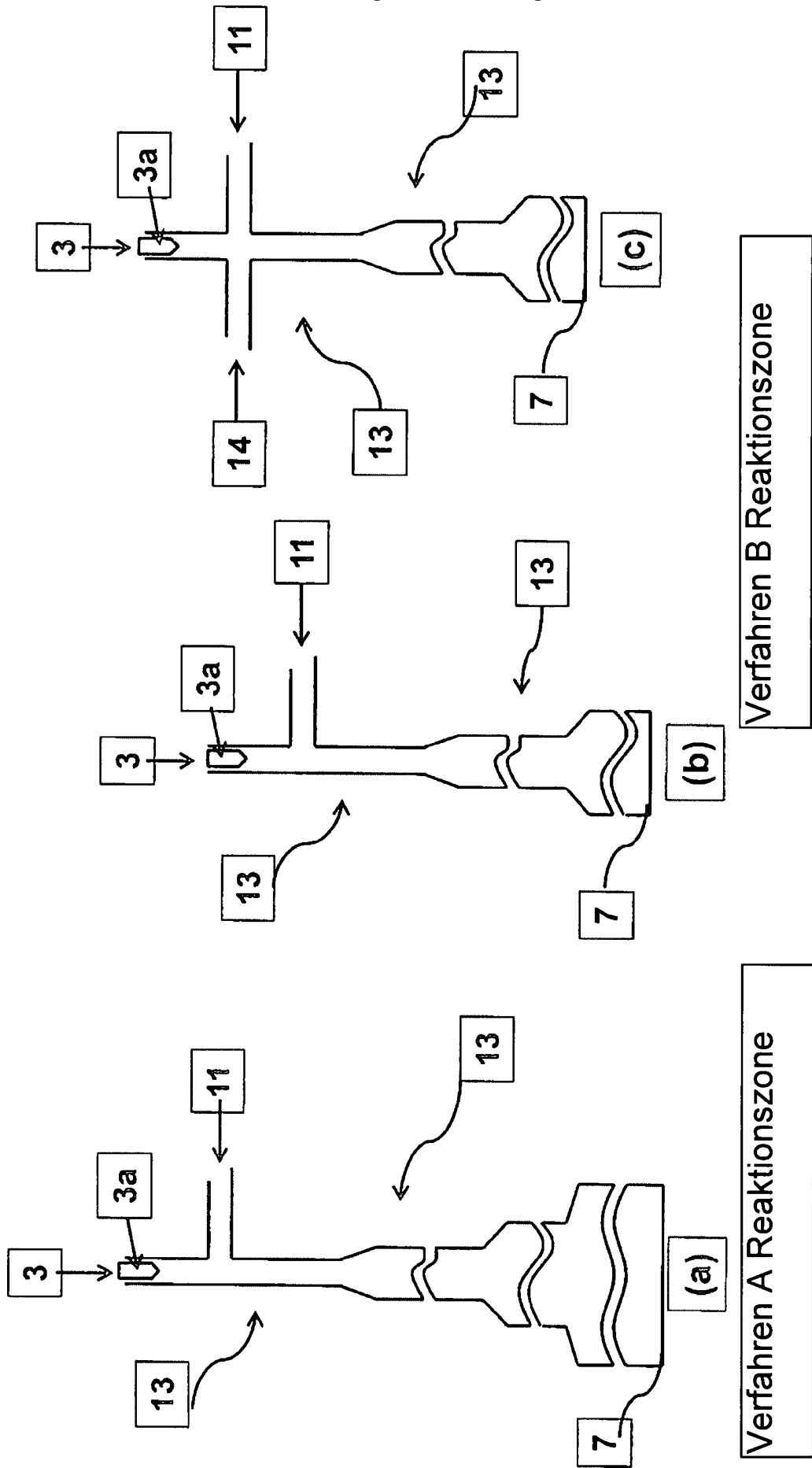


FIG. 1

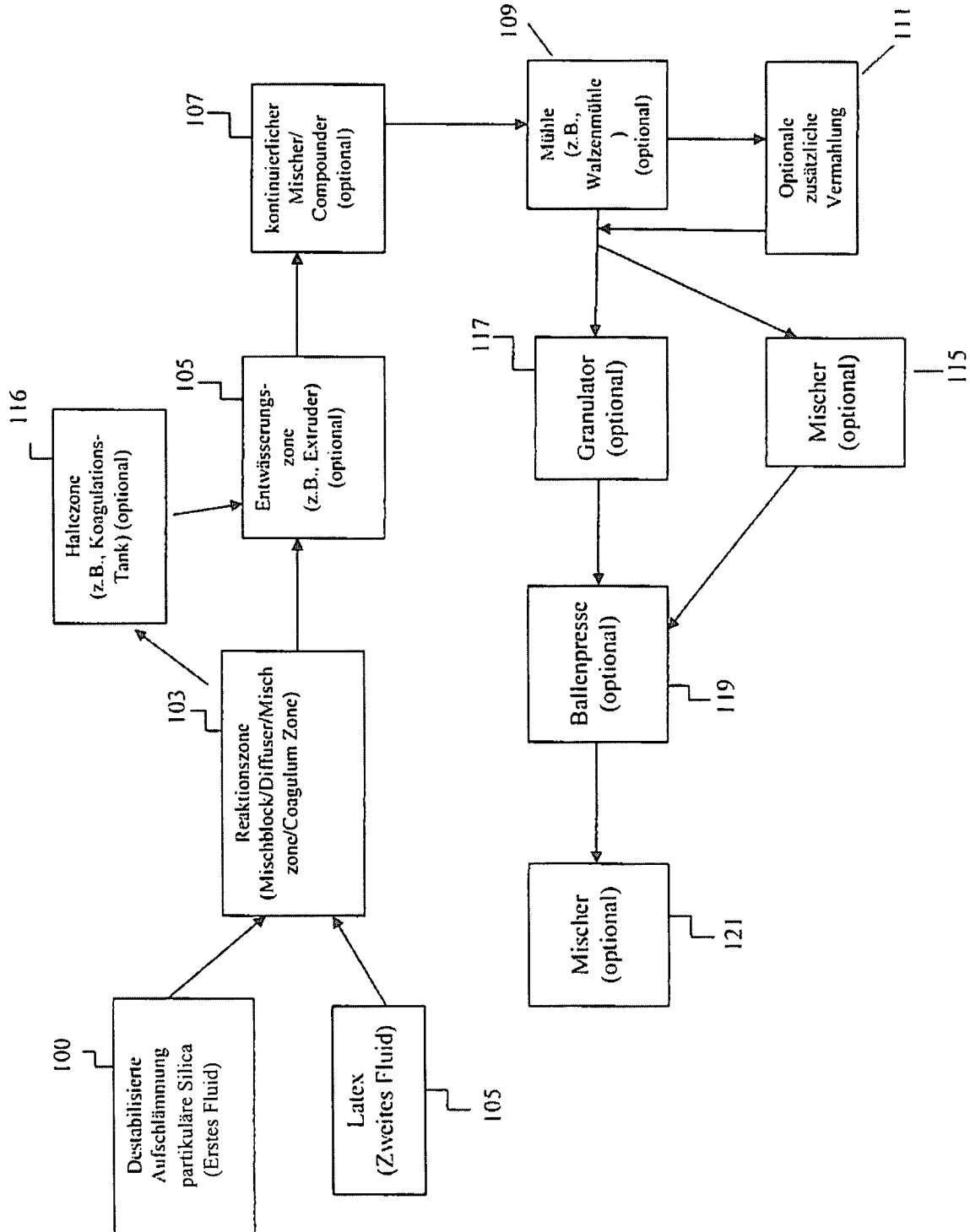


FIG. 2

FIG. 3

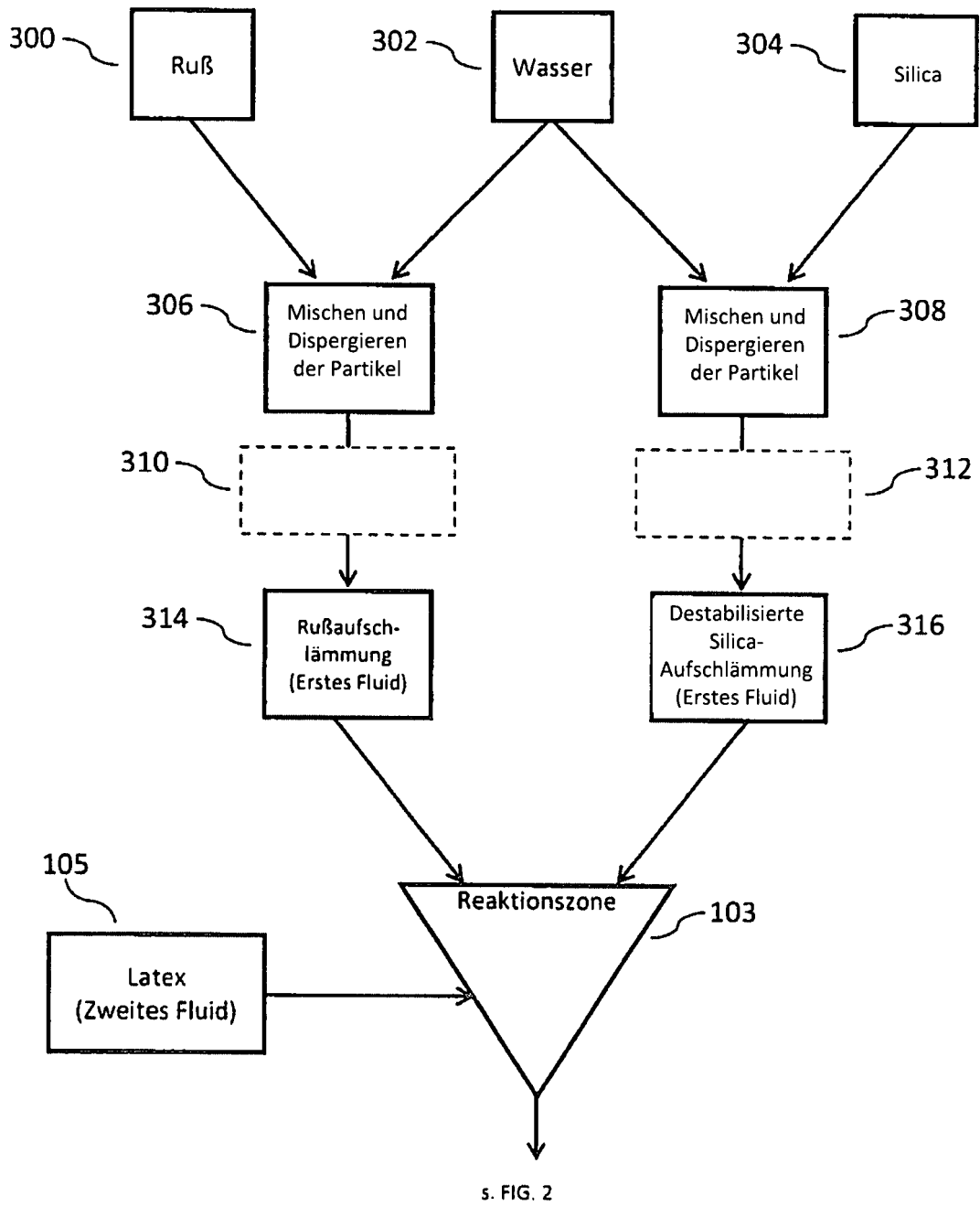


FIG. 4

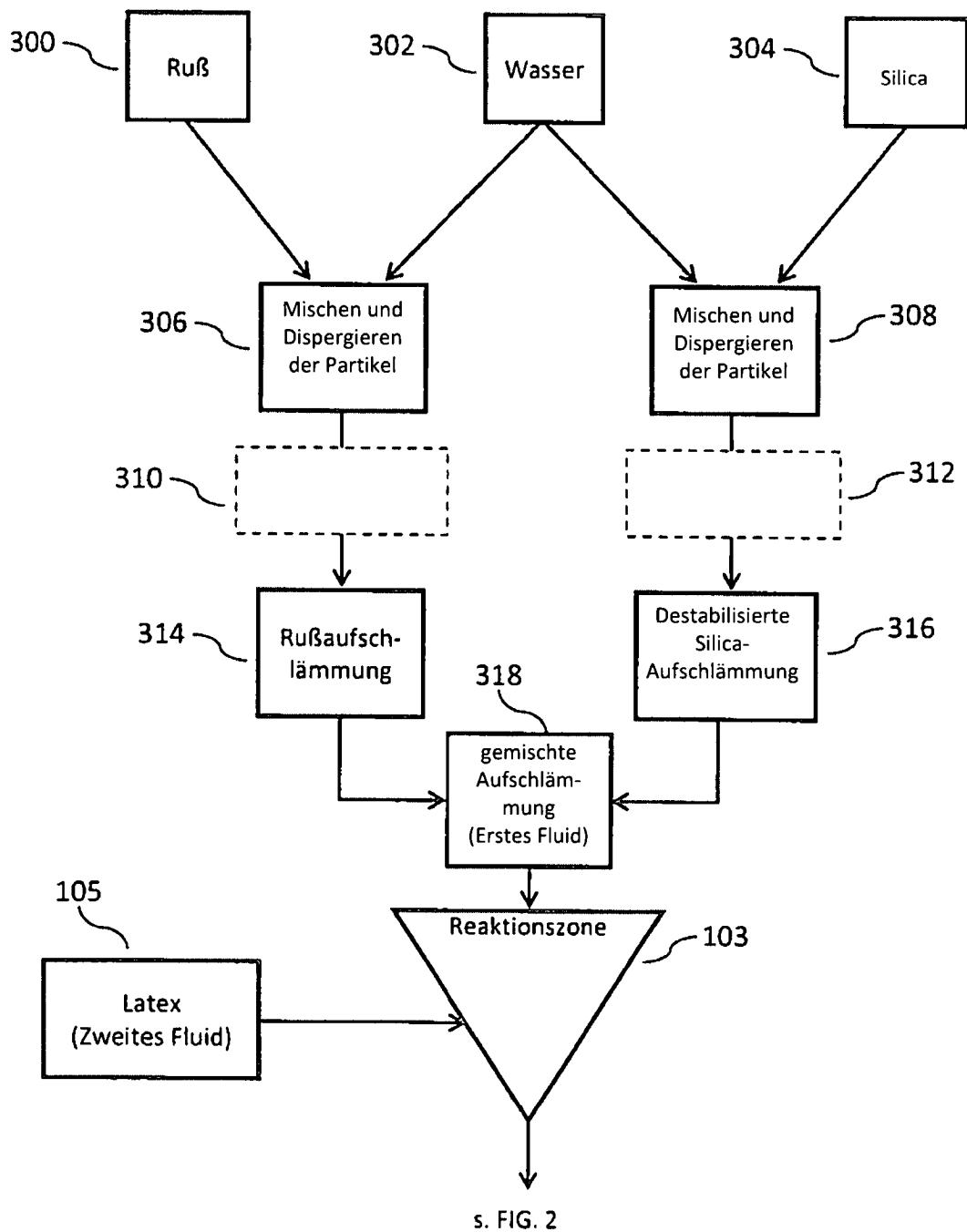


FIG. 5

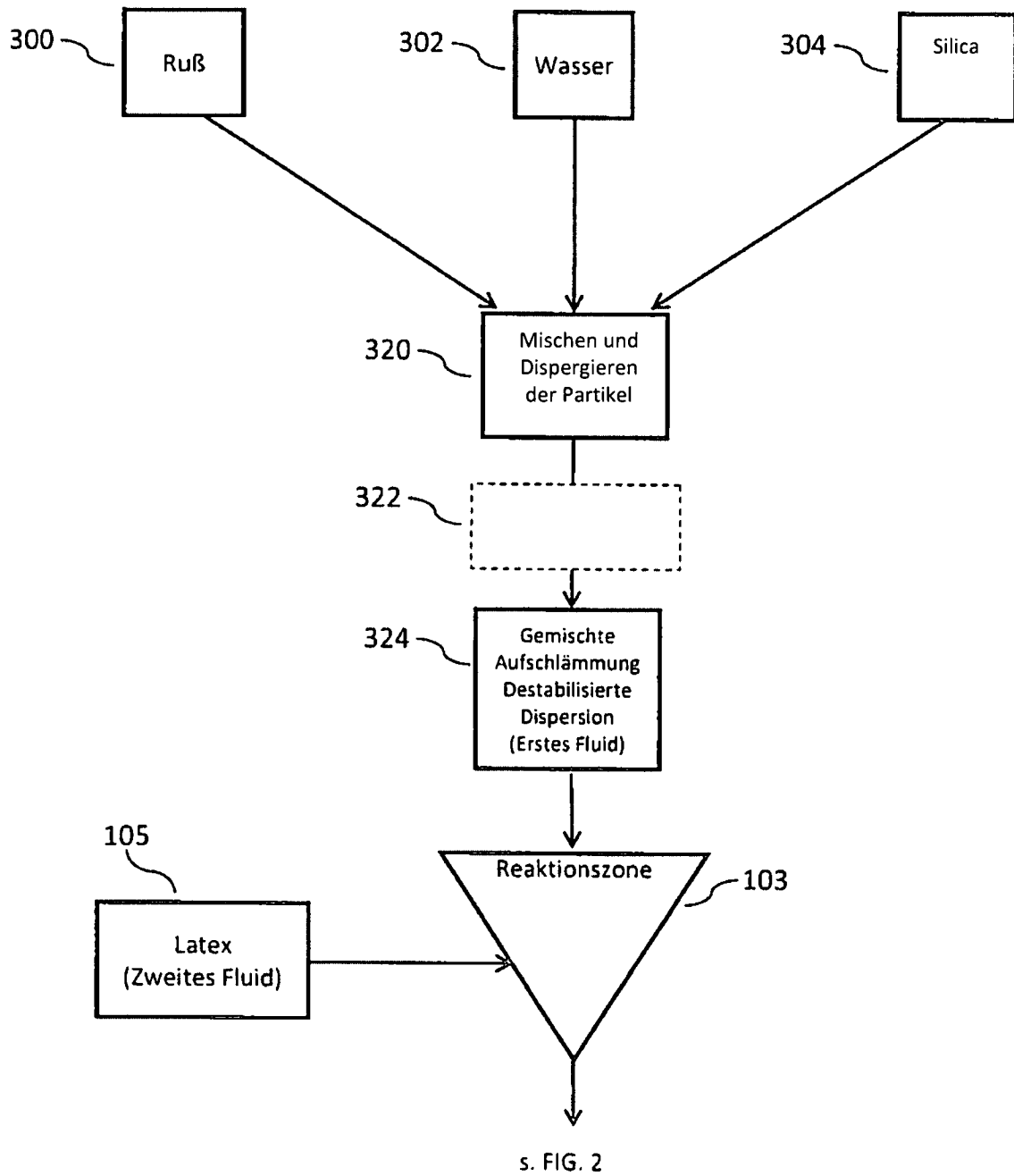


FIG. 6

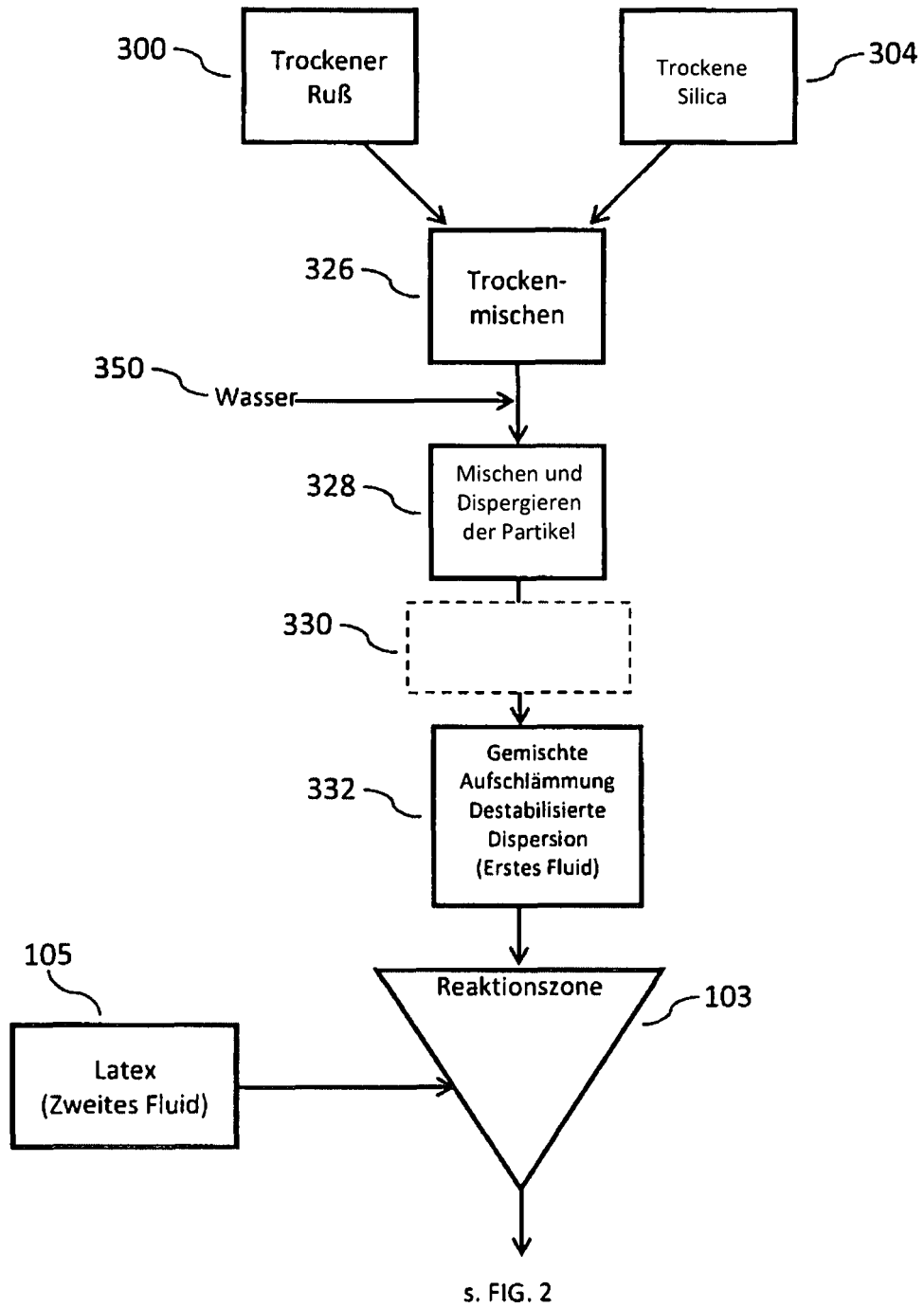


FIG. 7

