



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 7/02 (2018.08); C08J 3/20 (2018.08); C08J 3/22 (2018.08); C08K 3/36 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018105500, 13.07.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.07.2016

Дата регистрации:  
31.05.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
15.07.2015 US 62/192,891;  
12.02.2016 US 62/294,599

(45) Опубликовано: 31.05.2019 Бюл. № 16

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

(86) Заявка РСТ:  
US 2016/042120 (13.07.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2017/011570 (19.01.2017)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

КАБОТ КОРПОРЕЙШН (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2009111923 A1 30.04.2009. WO  
02096914 A2 05.12.2002. US 5674932 A  
07.10.1997. RU 2223980 C2 20.02.2004. EA  
201071051 A1 29.04.2011. WO 2013053733  
18.04.2013.

(54) ЭЛАСТОМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ, АРМИРОВАННЫЙ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ, И ПРОДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к вариантам вулканизируемого эластомерного композита, конкретно к кремнийоксидным эластомерным композитам и более конкретно относится к армированному диоксидом кремния эластомерному композиту, изготовленному способом получения влажной маточной смеси, к вулканизированному эластомерному композиту, а также к изделию. Вулканизируемый эластомерный композит содержит обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в

натуральном каучуковом латексе. Диоксид кремния является единственным или основным армирующим агентом, содержится в количестве, по меньшей мере, 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Полученные варианты вулканизаторов после вулканизации вулканизируемого композита имеют определенные отношения T300/100, например, по меньшей мере, (-0,024s+b), где s означает количество диоксида кремния в вулканизируемом композите и b имеет значения от 6,3 до 6,8, и вулканизаты имеют определенные прочностные характеристики. Изобретение

обеспечивает получение композитов с  
повышенными прочностными свойствами. 5 н. и

29 з.п. ф-лы, 6 ил., 13 табл., 8 пр.

R U 2 6 9 0 2 6 0 C 1

R U 2 6 9 0 2 6 0 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08L 7/02* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01)  
*C08J 3/20* (2006.01)  
*C08J 3/22* (2006.01)  
*C08J 3/24* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

*C08L 7/02 (2018.08); C08J 3/20 (2018.08); C08J 3/22 (2018.08); C08K 3/36 (2018.08)*

(21)(22) Application: **2018105500, 13.07.2016**

(24) Effective date for property rights:  
**13.07.2016**

Registration date:  
**31.05.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**15.07.2015 US 62/192,891;**  
**12.02.2016 US 62/294,599**

(45) Date of publication: **31.05.2019 Bull. № 16**

(85) Commencement of national phase: **15.02.2018**

(86) PCT application:  
**US 2016/042120 (13.07.2016)**

(87) PCT publication:  
**WO 2017/011570 (19.01.2017)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,**  
**OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i**  
**Partnery"**

(72) Inventor(s):

**XIONG, Jincheng (US),**  
**GREEN, Martin C. (US),**  
**WILLIAMS, William R. (US),**  
**FOMITCHEV, Dmitry (US),**  
**ADLER, Gerald D. (US),**  
**MCDONALD, Duane G. (US),**  
**GROSZ, Ron (US)**

(73) Proprietor(s):

**CABOT CORPORATION (US)**

(54) **ELASTOMER COMPOSITE REINFORCED WITH SILICON DIOXIDE AND PRODUCTS CONTAINING ELASTOMERIC COMPOSITE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to versions of a curable elastomeric composite, specifically to silicon oxide elastomer composites and more specifically relates to an elastomeric composite reinforced with silicon dioxide, which is made by a method of producing a wet master batch, to a vulcanised elastomeric composite, as well as to an article. Cured elastomer composite contains anhydrous wet masterbatch of silicon dioxide dispersed in the form of a thick suspension in natural rubber latex. Silicon

dioxide is the sole or main reinforcing agent contained in amount of at least 40 pts.wt. by 100 pts.wt rubber. Obtained versions of vulcanisates after vulcanisation of the vulcanised composite have certain ratios T300/100, for example, at least  $(-0.024s + b)$ , where s is amount of silicon dioxide in vulcanisable composite and b is from 6.3 to 6.8, and vulcanisates have certain strength characteristics.

EFFECT: invention enables to obtain composites with improved strength properties.

34 cl, 6 dwg, 13 tbl, 8 ex

[0001] Настоящее изобретение относится к кремнийоксидным эластомерным композитам. Более конкретно, настоящее изобретение относится к армированному диоксидом кремния эластомерному композиту, изготовленному способом получения влажной маточной смеси.

5 [0002] Многочисленные продукты, имеющие промышленное значение, получают из эластомерных композиций, в которых дисперсный армирующий материал диспергирован в любом материале из числа разнообразных синтетических эластомеров, натурального каучука или эластомерных смесей. Углеродную сажу и диоксид кремния, например, широко используют в качестве армирующих агентов в натуральном каучуке и других  
10 эластомерах. Обычно готовят маточную смесь, которая представляет собой предварительную смесь армирующего материала, эластомера и различных необязательных добавок, таких как масло для наполнения. Из таких эластомерных композиций получают многочисленные продукты промышленного значения. Такие продукты включают, например, шины транспортных средств, в которых различные  
15 эластомерные композиции могут быть использованы для коронной зоны шины, боковин, обрезиненного провода и каркаса. Другие изделия включают, например, втулки подушки двигателя, конвейерные ленты, стеклоочистители, уплотняющие материалы, облицовочные материалы, рулевые колеса, бамперы и т.п.

[0003] Хорошее диспергирование дисперсных армирующих агентов в каучуковых  
20 компаундах в течение определенного времени рассматривалось в качестве одной из наиболее важных технических задач для достижения хорошего качества и стабильных эксплуатационных характеристик продукта, и значительные усилия были предприняты, чтобы разработать способы улучшения качества диспергирования. Приготовление маточной смеси и другие операции смешения оказывают прямое воздействие на  
25 эффективность смешения и на качество диспергирования. В общем случае, например, когда для армирования каучука используют углеродную сажу, приемлемые макродисперсии углеродной сажи часто могут быть достигнуты в смешанной сухим способом маточной смеси. Однако высококачественное, равномерное диспергирование диоксида кремния за счет способов сухого смешения имеет проблемы, и различные  
30 решения были выдвинуты промышленностью, относящиеся к этой проблеме, например, предложены осажденный диоксид кремния в форме «высокодиспергируемого диоксида кремния» («ВДДК» («HDS»)) или текучие гранулы «ВДДК». Более интенсивное перемешивание может улучшить диспергирование диоксида кремния, но также может ухудшить качество эластомера, в котором наполнитель диспергируют. Это особенно  
35 проблематично в случае натурального каучука, который высоко чувствителен к механической/термической деградации.

[0004] Помимо методик сухого смешения известна подача эластомерного латекса или полимерного раствора и густой суспензии углеродной сажи или диоксида кремния в емкость с перемешиванием. Такие методики «получения влажной маточной смеси»  
40 могут быть использованы с натуральным каучуковым латексом и эмульгированными синтетическими эластомерами, такими как бутадиен-стирольный каучук (SBR). Однако, хотя этот влажный метод был перспективным, когда наполнителем является углеродная сажа, такой влажный метод вызывает сомнения в достижении приемлемого эластомерного композита, когда наполнителем является диоксид кремния. Конкретные  
45 методики производства влажной маточной смеси, такие как методика, раскрытая в патенте США № 6048923, содержание которого включено в данный документ посредством ссылки, не были эффективны в случае производства эластомерного композита, в котором используют частицы диоксида кремния в качестве единственного

или основного армирующего агента.

[0005] Таким образом, существует потребность в эластомерных композитах и вулканизированных эластомерных композитах, произведенных с частицами диоксида кремния в качестве единственного или основного армирующего агента и проявляющих

5 улучшенные механические свойства.

### **СУЩНОСТЬ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0006] Отличительным признаком настоящего изобретения является производство эластомерных композитов с применением жидкостного способа, который позволяет использовать диоксид кремния и все еще с успехом получать желаемые кремнийоксидные

10 эластомерные композиты. Равномерное распределение частиц диоксида кремния внутри эластомерной матрицы достигается за счет использования непрерывного процесса, в котором применяют дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния и эластомерный латекс. Согласование пропорций жидкой дисперсии диоксида кремния в эластомерном латексе с формированием полимерной сетки каучука приводит к

15 уникальной твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазе, коагулированной смеси диоксида кремния, равномерно диспергированного в эластомерном латексе. Обезвоживание содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы дает кремнийоксидный эластомерный композит, который, когда его компаундируют и обрабатывают с целью получения

20 вулканизированного эластомерного композита, проявляет улучшенные армирующие свойства.

[0007] В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к эластомерному композиту, произведенному с использованием процесса получения влажной маточной смеси, который включает, но без ограничения, использование

25 рабочей жидкости, которая включает эластомерный латекс, и использование дополнительной рабочей жидкости, которая включает дестабилизированную дисперсию микрочастиц диоксида кремния. Две рабочие жидкости объединяют вместе в условиях непрерывного потока и при выбранных скоростях. Объединение происходит таким образом, что диоксид кремния диспергируют внутри эластомерного латекса и

30 одновременно (или почти одновременно) эластомерный латекс преобразуют из жидкости в твердый или полутвердый эластомерный композит, например, в твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу. Это может происходить, например, приблизительно за две секунды или меньше, например, за долю секунды, вследствие того, что одна рабочая жидкость, ударяя другую рабочую

35 жидкость с достаточной энергией, вызывает равномерное и тщательное распределение частиц диоксида кремния в эластомере. Использование дестабилизированной дисперсии диоксида кремния в таком процессе получения маточной смеси, делает возможным формирование эластомерного композита с желаемыми свойствами.

[0008] Настоящее изобретение также относится к эластомерным композитам,

40 полученным в любом одном или нескольких способах получения влажной маточной смеси, описанных в данном изобретении. Настоящее изобретение также относится к изделиям, которые изготовлены из эластомерного(ых) композита(ов) или включают эластомерный(е) композит(ы) по настоящему изобретению.

[0009] Следует понимать, что как вышеизложенное общее описание, так и приведенное

45 ниже подробное описание являются только иллюстративными и пояснительными и, как полагают, дают дополнительное разъяснение настоящего изобретения, которое заявлено.

[0010] Прилагаемые чертежи, которые включены и которые составляют часть данной

заявки, иллюстрируют различные характерные признаки настоящего изобретения и вместе с описанием предназначены для разъяснения принципов настоящего изобретения.

### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

[0011] ФИГ. 1(a), 1(b) и 1(c) представляют собой схемы, иллюстрирующие типичные устройства для смешения, которые могут быть использованы при получении вулканизируемого эластомерного композита в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения и которые были использованы в некоторых из примеров.

[0012] ФИГ. 2 представляет собой блок-схему различных стадий, которые имеют место при формировании вулканизируемого или вулканизированного эластомерного композита в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения и при изготовлении каучуковых компаундов с такими эластомерными композитами.

[0013] ФИГ. 3 представляет собой серию графиков, иллюстрирующих относительно загрузки диоксида кремния (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) механические свойства различных вулканизированных кремнийоксидных эластомерных композитов (ФИГ. 3А - отношение модулей упругости Т300/Т100, ФИГ. 3В - прочность при растяжении (МПа), ФИГ. 3С -  $\tan \delta$  60, и ФИГ. 3D - относительное удлинение при разрыве (%)\*прочность при растяжении (МПа). Звездочки: эластомерный композит, произведенный сухим смешением; Треугольники: эластомерный композит, произведенный периодическим жидкостным способом; Ромбы: эластомерные композиты в соответствии с типичными вариантами осуществления.

[0014] ФИГ. 4 показывает график зависимости отношения модулей упругости (Т300/Т100) образцов сравнительного примера 1 (звездочки), вулканизированных эластомерных композитов опытов 1-4 сравнительного примера 8 (треугольники) и вулканизированных эластомерных композитов примера 5 (ромбы) относительно значения  $\tan \delta$  60.

[0015] ФИГ. 5 показывает график зависимости отношения модулей упругости (Т300/Т100; ромбы) и  $\tan \delta$  60 (квадраты) вулканизированных эластомерных композитов примера 5 относительно индекса набухания.

[0016] ФИГ. 6 показывает график зависимости отношения модулей упругости (Т300/Т100) вулканизированных эластомерных композитов примера 10 (ромбы) и образцов сравнительного примера 1 (звездочки) относительно загрузки диоксида кремния.

### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0017] В одном варианте осуществления вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке. Диоксид кремния может содержать, состоять по существу или состоять из осажденного диоксида кремния. Когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, получаемый в результате вулканизат показывает отношение Т300/Т100, по меньшей мере,

$(-0,024s+b)$ , где  $s$  означает количество диоксида кремния в маточной смеси

эластомерного композита, выраженное в массовых частях на сто массовых частей каучука (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), и  $b$  имеет значение 6,3, и, по меньшей мере, одно дополнительное свойство, выбираемое из а)  $\tan \delta$  60, самое большее,  $(0,0022s-c)$ , где  $c$  имеет значение 0,05; б) прочности при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где  $d$  имеет значение 41; с) относительного удлинения при разрыве (%)

\*прочность при растяжении (МПа), по меньшей мере,  $(-211s+e)$ , где  $e=27543$ , и  $d$  загрузки диоксида кремния, по меньшей мере, 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, например, по меньшей мере, 60 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. С другой стороны, или помимо этого  $b$  может иметь значение 6,4, 6,6 или 6,8,  $c$  может иметь значение 0,06 и/или  $d$  может иметь

значение 41,4. Например, отношение  $T300/T100$  может составлять от  $(-0,024s+b)$  до 7,  $\tan \delta 60$  может иметь значение от 0,02 до  $(0,0022s-c)$ , прочность при растяжении может составлять от  $(-0,21s+d)$  до 35 или 40 и/или относительное удлинение при разрыве  $(\%)*\text{прочность при растяжении (МПа)}$  может составлять от  $(-211s+e)$  до 21500.

5 [0018] С другой стороны, или помимо этого вулканизируемый эластомерный композит содержит, например, по меньшей мере, 40 или 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке. Диоксид кремния может содержать, состоять по существу или состоять из осажденного диоксида кремния. Когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, получаемый в результате  
10 вулканизат показывает отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере, 5,5 и  $\tan \delta 60$ , самое большее, 0,05. В другом варианте осуществления вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке; когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, получаемый в результате вулканизат  
15 показывает отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере, приблизительно 5. В другом варианте осуществления вулканизируемый эластомерный композит, содержащий диоксид кремния, диспергированный в натуральном каучуке, имеет отношение модулей упругости  $T300/T100$ , по меньшей мере, 6,3. В другом варианте осуществления вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 40 масс.ч. на  
20 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке. Когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, он имеет отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере,  $(-0,025s+6,2)$ , например, по меньшей мере,  $(-0,025s+6,3$  или 6,4). Вулканизируемый эластомерный композит может содержать обезвоженную влажную маточную смесь в виде густой суспензии в млечном соке, который может  
25 быть стабилизирован, например, аммиаком, очищен от шлама, или модифицирован химически или ферментативно.

[0019] В другом варианте осуществления изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит, по меньшей мере, 40 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука диоксида кремния, который может содержать, состоять по существу  
30 или состоять из осажденного диоксида кремния, диспергированного в коагулированном натуральном каучуковом латексе. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы показывает относительное удлинение при разрыве, по меньшей мере, 100%.

[0020] В предпочтительном способе производства вулканизируемого эластомерного композита диоксид кремния избирательно и оперативно вводят в эластомерный латекс  
35 в непрерывном, быстром способе получения влажной маточной смеси. Этот способ может быть проведен в полуограниченной реакционной зоне, такой как трубчатая смесительная камера или другая смесительная камера устройства, приемлемого для проведения такого процесса, при контролируемых параметрах объемного расхода и  
40 скорости, приводящих к имеющим практическое значение свойствам, которые не могли бы быть достигнуты, если бы не такое избирательное и оперативное применение диоксида кремния. Как разъяснено более подробно в документе, за счет «избирательного применения» настоящее изобретение использует дестабилизированную дисперсию диоксида кремния. И путем «оперативного» введения настоящее изобретение использует,  
45 по меньшей мере, две отдельные рабочие жидкости, одну рабочую жидкость, которая включает эластомерный латекс, и другую рабочую жидкость, которая включает дестабилизированную дисперсию диоксида кремния. Две рабочие жидкости могут быть поданы насосом или перенесены в реакционную зону, такую как полуограниченная

реакционная зона. Две рабочие жидкости могут быть объединены в условиях непрерывного потока и при выбранных условиях по объемному расходу и скорости. Объединение под давлением за счет выбранных условий по разности скоростей обладает достаточно большой энергией, чтобы диоксид кремния мог быть распределен за две секунды или меньше, например, за миллисекунды, внутри эластомерного латекса, и эластомерный латекс был преобразован из жидкой в твердую фазу, такую как кремнийоксидный эластомерный композит в форме твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы.

[0021] Предпочтительный способ производства вулканизируемого кремнийоксидного эластомерного композита может содержать, состоять по существу из, состоять из, или включать:

(а) создание непрерывного потока под давлением, по меньшей мере, первой рабочей жидкости, содержащей дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, и создание непрерывного потока второй рабочей жидкости, содержащей эластомерный латекс;

(b) регулирование объемных расходов первой рабочей жидкости и второй рабочей жидкости с целью получения эластомерного композита, имеющего содержание диоксида кремния приблизительно от 15 до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука; и

(с) объединение потока первой рабочей жидкости и потока второй рабочей жидкости (например, в полуограниченной реакционной зоне) за счет достаточного ударного действия, чтобы распределить диоксид кремния внутри эластомерного латекса, с получением потока твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Способ преобразует эластомерный латекс из жидкости в поток твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза может быть выделена в виде по существу непрерывного потока твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы.

[0022] Дополнительное улучшение механических свойств хорошо согласуется с использованием латексного концентрата, дестабилизацией густой суспензии диоксида кремния с использованием соли, с дополнительной кислотой или без нее, и индексом набухания в вулканизированном эластомерном композите приблизительно от 1,80 до 2,20, например, приблизительно от 1,90 до 2,10 или приблизительно от 1,95 до 2,05.

[0023] Дополнительные детали и/или возможные варианты производства вулканизируемого эластомерного композита описаны ниже.

[0024] Как используют в данном документе, «диоксид кремния» означает диоксид кремния в форме микрочастиц или частицу, покрытую диоксидом кремния, и включает осажденный диоксид кремния в любой форме, такой как гранулы высокодиспергируемого диоксида кремния (ВДДК (HDS)), гранулы не-ВДДК, агрегаты диоксида кремния и частицы диоксида кремния; коллоидный диоксид кремния; коллоидальный диоксид кремния; и любую их комбинацию. Такой диоксид кремния или покрытые диоксидом кремния частицы могут быть химически обработаны для включения функциональных групп, связанных с поверхностью (прикрепленных (например, химически прикрепленных) или прилипших (например, адсорбированных)) к поверхности диоксида кремния. Таким образом, «диоксид кремния» включает любую частицу, имеющую поверхность, по существу состоящую из диоксида кремния, или диоксид кремния, имеющий функциональные группы, связанные с поверхностью или прикрепленные к ней.

[0025] Как используют в данном случае, «дисперсия» означает стабильную суспензию



твердых частиц в водной рабочей жидкости, в которой заряд у поверхности частиц предупреждает агломерацию частиц, и дисперсия характеризуется значением дзета-потенциала больше чем или равным 30 мВ.

[0026] Дзета-потенциал используют для измерения стабильности заряженных частиц, таких как частицы диоксида кремния, диспергированных в рабочей жидкости. Измерение дзета-потенциала может иметь отклонение, например,  $\pm 2$  мВ, и, как используют в данном случае, значение дзета-потенциала относится к абсолютной величине числа, например, величина дзета-потенциала минус 30 мВ имеет большее значение, чем величина дзета-потенциала минус 10 мВ.

[0027] Как используют в документе, «дестабилизированная дисперсия» означает суспензию твердых частиц в водной рабочей жидкости, где заряд у поверхности частиц был понижен за счет присутствия агента или за счет обработки твердых частиц, и характеризуется значением дзета-потенциала меньше чем 30 мВ, или более предпочтительно дзета-потенциалом меньше чем 28 мВ или меньше чем 25 мВ. Водной рабочей жидкостью может быть вода, смешивающаяся с водой рабочая жидкость (например, спирт или простой эфир), частично смешивающаяся с водой рабочая жидкость или смесь рабочих жидкостей, которая содержит, по меньшей мере, смешивающуюся с водой или частично смешивающуюся с водой рабочую жидкость.

[0028] Как используется в документе, термины «густая суспензия диоксида кремния» и «дисперсия» означают дисперсию диоксида кремния в водной рабочей жидкости, где заряд у поверхности диоксида кремния предупреждает агломерацию частиц, и дисперсия характеризуется величиной дзета-потенциала со значением, по меньшей мере, 30 мВ. Густая суспензия или дисперсия диоксида кремния могут быть дестабилизированы за счет обработки с помощью подходящего(их) агента(ов) или за счет обработки диоксида кремния с целью снижения заряда на поверхности диоксида кремния, и получаемая в результате дестабилизированная густая суспензия диоксида кремния (или дестабилизированная дисперсия диоксида кремния) характеризуется значением дзета-потенциала меньше чем 30 мВ.

[0029] Как используется в данном случае, термины «однородная» и «равномерно», как подразумевают, для специалиста в данной области техники обычно означают, что концентрация компонента, например, дисперсного наполнителя, в любой данной фракции или процентной доле (например, 5%) объема является такой же (например, в пределах 2%), как и концентрация этого компонента во всем объеме рассматриваемого материала, например, эластомерного композита или дисперсии. Специалист в данной области техники будет способен подтвердить статистическую однородность материала, если потребуется, путем измерения концентрации компонента, используя несколько образцов, отобранных из разных мест (например, около поверхности или глубже в объеме).

[0030] Как используется в данном случае, «кремнийоксидный эластомерный композит» означает маточную смесь (предварительную смесь армирующего материала, эластомера и различных необязательных добавок, таких как масло для наполнения) объединенного каучука, содержащего армирующее количество (например, приблизительно от 15 до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) диспергированного диоксида кремния. Кремнийоксидный эластомерный композит может содержать необязательные дополнительные компоненты, такие как кислота, соль, антиоксидант, противостарители, связующие агенты, незначительные количества (например, 10% масс. или меньше от всех материалов в форме частиц) других микрочастиц, технологические вспомогательные вещества и/или масло для наполнения, или любые их комбинации.

[0031] Как используется в документе, «твердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза» означает композит, имеющий непрерывную каучуковую фазу и равномерно диспергированную фазу диоксида кремния, а также, например, до 90% масс. водной рабочей жидкости. Твердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза может находиться в форме бесконечного каната или червя. При сдавливании такие изделия высвобождают воду. Твердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза может содержать необязательные дополнительные компоненты, такие как кислота, соль, антиоксидант, связующие агенты, незначительные количества других микрочастиц (например, 10% масс. или меньше от всех материалов в форме частиц) и/или технологические вспомогательные вещества, или любые их комбинации.

[0032] Как используется в данном случае, «полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза» означает композит с пастообразной консистенцией, имеющий содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу. Полутвердый продукт имеет непрерывную фазу каучука с захваченным диоксидом кремния, равномерно распределенным по всей каучуковой фазе. Полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза остается объединенной и выталкивает воду, удерживая при этом содержание твердых веществ, при дополнительной переработке на одной или нескольких последующих операциях, выбранных с целью превращения пастообразного или гелеобразного материала в твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу.

[0033] Как используется в документе, «объединенный» материал представляет собой материал, находящийся по существу в единой форме, которая образована за счет адгезии многих более мелких частей, таких как эластичная, твердая масса каучука, образованная за счет адгезии многих небольших каучуковых частиц друг к другу.

[0033] Как используется в документе, «непрерывный поток» представляет собой установившийся или постоянный поток рабочей жидкости без приостановки работы от источника подачи (например, емкости). Однако следует понимать, что при временных приостановках потока (например, на секунду или несколько минут) его все еще будут считать непрерывным потоком (например, при переключении подачи от различных областей хранения подачи, таких как емкости и т.п., или при отключении потоков для адаптации процессов на последующих блоках или для технического обслуживания оборудования).

[0035] В предпочтительном варианте осуществления вулканизируемый эластомерный композит может быть произведен в способе с непрерывным потоком, при котором используют жидкую смесь эластомерного латекса и дестабилизированной дисперсии диоксида кремния. Любые приспособление, или устройство, или система могут быть использованы при условии, что приспособление, устройство или система могут функционировать так, чтобы жидкая смесь эластомерного латекса и дестабилизированной дисперсии диоксида кремния могла быть объединена в условиях непрерывного потока и в условиях контролируемых объемного расхода, давления и скорости, включая, но без ограничения, устройство, показанное на ФИГ. 1(a), (b) или (c), или любой тип эдуктора или эжектора, или любое другое приспособление, выполненное так, чтобы объединять непрерывный поток, по меньшей мере, двух потоков жидкости в условиях контролируемых объемного расхода, давления и скорости в реакционную зону и через нее. Устройство, описанное в публикациях US 2011/0021664, US 6048923, WO 2011/034589, WO 2011/034587, US 2014/0316058 и WO 2014/110499 (каждая из которых включена во всей ее полноте посредством ссылки), также может быть

использовано в рассматриваемых способах или адаптировано к рассматриваемым способам. Кроме того, могут быть использованы эжекторы и эдукторы или сифоны, такие как водоструйные эдукторы или пароструйные сифоны, (например, устройства, коммерчески доступные от компании Schutte & Koerting, Trevose, PA).

5 [0036] Устройство может включать различные питающие резервуары, трубы, клапаны, расходомеры и насосы, чтобы контролировать объемный расход, давление и скорость. Кроме того, как показано у впускного отверстия (3) на ФИГ. 1(a), (b) и (c), различные  
10 типы и размеры насадок или другие размеры дроссельного отверстия регулирующих элементов (3a) могут быть использованы, чтобы контролировать скорость густой суспензии диоксида кремния. Объемные размеры реакционной зоны (13) могут быть  
15 выбраны так, чтобы обеспечивать желаемые объемные расходы рабочих жидкостей и эластомерного композита. Впускное отверстие (11), подающее эластомерный латекс в реакционную зону, может быть сужено, чтобы создавать разные объемные расходы и разные скорости. Приспособления могут включать впускное отверстие (11) постоянного  
15 диаметра, без какого-либо сужения у отверстия, ведущего к реакционной зоне.

[0037] В настоящем способе рабочую жидкость, которая включает эластомерный латекс, и дополнительную рабочую жидкость, которая включает дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, подаваемую, например, в виде струи под давлением, объединяют вместе в условиях непрерывного потока и при выбранных объемных  
20 расходах, давлении и скоростях, чтобы быстро и тщательно смешать две рабочие жидкости. Объединение, например, в полуограниченном пространстве под давлением происходит так, что диоксид кремния распределяют по всему эластомерному латексу и одновременно эластомерный латекс превращают из жидкости в твердую или полутвердую фазу латекса, то есть, происходит инверсия жидкости в твердое вещество,  
25 или коагуляция, с захватом распределенного диоксида кремния и воды в каучук и с образованием твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в непрерывном или полунепрерывном потоке, выходящем из реакционной зоны (например, из отверстия на дне (7) на ФИГ. 1(a)-(c)). На этом этапе продукт можно считать эластомерным композитом из непрерывной каучуковой фазы,  
30 содержащей частицы диоксида кремния, содержащим диоксид кремния объединенным каучуком или кремнийоксидным эластомерным композитом. Полагают, что частицы диоксида кремния вначале должны быть распределены в эластомерном латексе с получением желаемого продукта, а инверсия жидкой в твердую фазу следует сразу же после распределения диоксида кремния. Однако с помощью непрерывного и  
35 чрезвычайно высокоскоростного объединения рабочих жидкостей (то есть, за меньше чем 2 сек, меньше чем 1 сек, меньше чем 0,5 сек, меньше чем 0,25 сек, меньше чем 0,1 сек или порядка миллисекунд) и интенсивного и тщательного перемешивания относительно небольших объемов рабочих жидкостей в реакционной зоне (например, объемов рабочей жидкости порядка 10-500 см<sup>3</sup>) параллельные стадии распределения  
40 частиц диоксида кремния и превращения эластомерного латекса из жидкости в твердую фазу могут произойти почти одновременно. «Реакционная зона», как используют в данном случае, представляет собой зону, в которой тщательное смешение происходит вместе с коагуляцией смеси. Смесь продвигается через реакционную зону и к выходному отверстию (7).

45 [0038] Типичный способ получения вулканизируемого эластомерного композита включает одновременную подачу первой рабочей жидкости, содержащей дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, и второй рабочей жидкости, содержащей эластомерный латекс (например, натуральный каучуковый латекс), в

реакционную зону. Первая рабочая жидкость, содержащая дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, может быть подана с расходом в пересчете на ее объем, и вторая рабочая жидкость, содержащая эластомерный латекс, может быть подана с расходом в пересчете на ее объем (то есть, объемные расходы). Объемные расходы любой из первой рабочей жидкости, второй рабочей жидкости или как первой, так и второй рабочей жидкости могут быть отрегулированы или обеспечены так, чтобы получать эластомерный композит, имеющий содержание диоксида кремния от 15 до 180 частей на сто частей каучука (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) (например, от 35 до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, от 20 до 150 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, от 25 до 125 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, от 25 до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, от 35 до 115 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, или от 40 до 115 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, или от 40 до 90 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и т.д.). Рабочая жидкость, которая содержит дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, в некоторых вариантах осуществления изобретения может быть названа первой рабочей жидкостью. Эта рабочая жидкость представляет собой рабочую жидкость, отдельную от рабочей жидкости, содержащей эластомерный латекс. Любая рабочая жидкость может быть введена через одно впускное отверстие или одну точку впрыска, или через более чем одно впускное отверстие или более чем одну точку впрыска.

[0039] Соотношение объемных расходов первой рабочей жидкости

(дестабилизированной дисперсии диоксида кремния) и второй рабочей жидкости (латексной рабочей жидкости) можно регулировать, чтобы обеспечить возможность получения желаемого эластомерного композита. Примеры таких соотношений объемных расходов включают, но без ограничения, объемное соотношение от 0,4:1 (первая рабочая жидкость ко второй рабочей жидкости) до 3,2:1; от 0,2:1 до 2:1 и т.п. Соотношение объемных расходов между первой рабочей жидкостью и второй рабочей жидкостью может быть скорректировано с помощью любого средства или технического приема. Например, объемный расход первой или второй рабочей жидкости, или обеих, может быть скорректирован путем а) повышения объемного расхода, б) снижения объемного расхода и/или с) регулирования объемных расходов рабочих жидкостей относительно друг друга. Давление, создаваемое за счет физических ограничений, прикладываемых к потоку первой рабочей жидкости, вызывает формирование высокоскоростной струи, которая создает условия, чтобы объединение дестабилизированной дисперсии диоксида кремния с эластомерным латексом происходило быстро, например, за долю секунды. Например, время, в течение которого две рабочие жидкости смешивают и происходит инверсия жидкости в твердую фазу, может составлять порядка миллисекунд (например, приблизительно от 50 до 1500 мсек или приблизительно от 100 до 1000 мсек). Для данного выбора рабочих жидкостей, если скорость первой рабочей жидкости является слишком низкой, чтобы адекватно смешивать рабочие жидкости, или время пребывания является слишком коротким, то твердая каучуковая фаза и поток твердого продукта могут не появиться. Если продолжительность процесса является слишком длинной, в реакционной зоне может возникать реактивное давление и непрерывный поток материалов остановится. Аналогично, если скорость первой рабочей жидкости слишком высокая и продолжительность процесса слишком короткая, твердая каучуковая фаза и поток твердого продукта могут не появиться.

[0040] Как описано ранее, относительные объемные расходы первой рабочей жидкости (дестабилизированной суспензии диоксида кремния) и второй рабочей жидкости (латекса) могут быть скорректированы, и, когда, по меньшей мере, одну соль используют в качестве дестабилизирующего агента, предпочтительно корректировать

соотношение объемных расходов дестабилизированной суспензии диоксида кремния к эластомерному латексу так, чтобы оно составляло от 0,4:1 до 3,2:1. Могут быть использованы и другие соотношения расходов.

[0041] Когда, по меньшей мере, одну кислоту используют в качестве дестабилизирующего агента, предпочтительно корректировать соотношение объемных расходов дестабилизированной суспензии диоксида кремния к эластомерному латексу так, чтобы одно составляло от 0,2:1 до 2:1. Могут быть использованы и другие соотношения расходов.

[0042] Эластомерный латекс может содержать, по меньшей мере, одно основание (например, аммиак), и дестабилизированная дисперсия диоксида кремния может быть получена путем добавления, по меньшей мере, одной кислоты, где молярное отношение кислоты в первой рабочей жидкости (диоксид кремния) и основания (например, аммиака) во второй рабочей жидкости (латекс) составляет, по меньшей мере, 1,0, или, по меньшей мере, 1,1, или, по меньшей мере, 1,2, например, от 1 до 2 или от 1,5 до 4,5. Основание в эластомерном латексе может присутствовать в разных количествах, например, но без ограничения, от 0,3 до приблизительно 0,7% масс. (в пересчете на общую массу эластомерного латекса), или в других количествах ниже или выше этого интервала.

[0043] Дестабилизированная дисперсия диоксида кремния может быть подана к реакционной зоне предпочтительно в виде непрерывной, высокоскоростной, например, приблизительно от 6 до 250 м/сек, или приблизительно от 30 до 200 м/сек, или приблизительно от 10 до 150 м/сек, или приблизительно от 6 до 200 м/сек, струи впрыскиваемой рабочей жидкости, и рабочая жидкость, содержащая эластомерный латекс, может подана при относительно более низкой скорости, например, приблизительно от 0,4 до 11 м/сек, или приблизительно от 0,4 до 5 м/сек, или приблизительно от 1,9 до 11 м/сек, или приблизительно от 1 до 10 м/сек или приблизительно от 1 до 5 м/сек. Скорости рабочих жидкостей выбирают с целью оптимизации смешения между рабочими жидкостями и быстрой коагуляции эластомерного латекса. Скорость эластомерного латекса, подаваемого в реакционную зону, предпочтительно должна быть достаточно высокой, чтобы создавать турбулентный поток для лучшего смешения с дестабилизированной густой суспензией диоксида кремния. С другой стороны, скорость эластомерного латекса необходимо поддерживать достаточно низкой, чтобы латекс не мог коагулировать под действием сдвигающего усилия до его хорошего смешения с дестабилизированной суспензией диоксида кремния. Кроме того, скорость эластомерного латекса необходимо поддерживать достаточно низкой перед тем, как он поступит в реакционную зону, для предупреждения забивки линий подачи латекса из-за коагуляции латекса под действием высокого сдвига. Аналогично, также существует оптимальный интервал скорости дестабилизированной дисперсии диоксида кремния. Существует теория, что, если скорость дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния слишком высокая, скорость обусловленной сдвигом агломерации частиц диоксида кремния могла бы быть слишком высокой, чтобы обеспечить адекватное, равномерное смешение между частицами диоксида кремния и частицами эластомерного латекса.

[0044] Загущение при сдвиге из-за агломерации и образования сетки частиц диоксида кремния также могло бы уменьшить турбулентность дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния и отрицательно повлиять на смешение между диоксидом кремния и латексом. С другой стороны, если скорость дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния слишком низкая, может отсутствовать достаточное смешение между частицами диоксида кремния и частицами эластомерного латекса.

Предпочтительно, по меньшей мере, одна из рабочих жидкостей, поступающих в реакционную зону, имеет турбулентное течение. В общем случае, из-за слишком высокой вязкости типичной дестабилизированной дисперсии диоксида кремния относительно типичного эластомерного латекса необходима намного более высокая скорость дестабилизированной дисперсии диоксида кремния для создания хорошей гидродинамики для смешения с эластомерным латексом и для быстрой коагуляции латекса. Такая высокая скорость потока дестабилизированной дисперсии диоксида кремния может вызывать кавитацию в реакционной зоне, усиливая быстрое смешение рабочих жидкостей и распределение частиц диоксида кремния в эластомерном латексе. Скорость дестабилизированной дисперсии диоксида кремния может быть изменена за счет использования разных соотношений объемных расходов, или разных насадок или наконечников (шире или уже в диаметре) у впускного отверстия (3а), которое подает первую рабочую жидкость, содержащую дестабилизированную дисперсию диоксида кремния. При использовании насадки для повышения скорости дестабилизированной дисперсии диоксида кремния, насадка может быть предусмотрена под давлением, находящемся в интервале приблизительно от 30 до 3000 фунт/кв.дм (0,21-20,7 МПа), или приблизительно от 30 до 200 фунт/кв.дм (0,21-1,38 МПа), или приблизительно от 200 до 3000 фунт/кв.дм (1,38-20,7 МПа, или приблизительно от 500 до 2000 фунт/кв.дм (3,35-13,79 МПа), или при относительном давлении, по меньшей мере, в 2 раза выше, чем давление, прикладываемое к рабочей жидкости, содержащей эластомерный латекс, или выше в 2-100 раз. Вторая рабочая жидкость эластомерного латекса может быть предоставлена, например, под давлением, находящемся в интервале приблизительно от 20 до 30 фунт/кв.дм (0,14-0,21 МПа). Давление в системе подачи первой рабочей жидкости может быть приблизительно до 500 фунт/кв.дм (3,45 МПа).

[0045] На основании технологических параметров, описанных в изобретении, таких как скорость рабочей жидкости дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния, скорость латексной рабочей жидкости, относительные расходы рабочих жидкостей дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния и латекса, концентрация дестабилизирующего агента, такого как соль и/или кислота, концентрация диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии, массовый процент каучука в латексе, концентрация аммиака в латексе и/или отношение кислоты (если она присутствует) к аммиаку, можно контролировать, получать и/или предсказывать формирование твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в пределах интервала желаемого содержания диоксида кремния. Таким образом, процессом можно управлять в пределах оптимального интервала параметров. Следовательно, а) скорость одной или обеих рабочих жидкостей, б) соотношение объемных расходов рабочих жидкостей, с) дестабилизированная природа диоксида кремния, d) концентрация дисперсного диоксида кремния, например, от 6 до 35% масс., в дестабилизированной дисперсии диоксида кремния, и е) содержание сухого каучука, например, от 10 до 70% масс., в латексе, могут обеспечить смешение в условиях высокой ударной нагрузки так, чтобы вызвать инверсию жидкости в твердое вещество эластомерного латекса и равномерно диспергировать диоксид кремния в латексе при выбранном отношении диоксида кремния к каучуку, и, таким образом, получить поток твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Выделение потока твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы может быть достигнуто любым обычным техническим приемом выделения твердого или полутвердого потока материала. При выделении твердый или полутвердый поток может иметь возможность поступать в контейнер, или

емкость, или другое приспособление для выдерживания. Такие контейнер или емкость для выдерживания могут содержать раствор соли или кислоты, или оба компонента, чтобы вызвать дополнительную коагуляцию продукта до более эластичного состояния. Например, выделение может представлять собой транспортировку или подачу насосом  
 5 твердого потока на другие технологические участки или устройства для дополнительной обработки, некоторые возможные варианты которых описаны в изобретении. Выделение может быть непрерывным, полунепрерывным или периодическим. Концевая часть спускного отверстия реакционной зоны предпочтительно является полуограниченной и сообщается с атмосферой, и поток твердого или полутвердого эластомерного  
 10 композита предпочтительно извлекают при давлении окружающей среды, обеспечивая возможность непрерывной работы процесса.

[0046] Поток твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы может находиться в форме более или менее эластичных канатовидных «червей» или глобул. В одном варианте осуществления твердая, содержащая диоксид кремния,  
 15 непрерывная каучуковая фаза имеет, или представляет собой изделие, имеющее, относительное удлинение при разрыве, по меньшей мере, приблизительно 100%, например, приблизительно от 100 до 600%, приблизительно от 120% до 200%, приблизительно от 130% до 150%, приблизительно от 130% до 250%, приблизительно от 150 до 200%, приблизительно от 200 до 300%, приблизительно от 300 до 600%,  
 20 приблизительно от 300% до 500% или приблизительно от 300 до 400%. В других случаях полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза может находиться в форме неэластичной, вязкой пасты или гелеобразного материала, который может проявлять эластичные свойства. В каждом случае выходящий продукт представляет собой единое текучее твердое вещество, консистенция которого может  
 25 быть высокоэластичной или малоэластичной и вязкой. Выходящий из реакционной зоны продукт может представлять собой по существу постоянный поток, образующийся одновременно с постоянно действующей подачей рабочих жидкостей эластомерного латекса и дестабилизированной дисперсии диоксида кремния в реакционную зону. Этапы процесса, такие как приготовление рабочих жидкостей, могут быть выполнены  
 30 в виде непрерывных, полу-непрерывных или периодических операций. Полученная твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза может быть подвергнута последующим стадиям дополнительной обработки, включающим непрерывные, полу-непрерывные или периодические операции.

[0047] Твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная  
 35 каучуковая фаза, возникающая в процессе, содержит воду или другую водную рабочую жидкость и растворенные вещества из первоначальных рабочих жидкостей, и, например, может содержать приблизительно от 40 до 95% масс. воды, или от 40 до 90% масс. воды, или приблизительно от 45 до 90% масс. воды, или приблизительно от 50 до 85% масс. воды, или приблизительно от 60 до 80% масс. воды в пересчете на общую массу потока  
 40 кремнийоксидного эластомерного композита. При желании после формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, имеющей такое содержание воды, этот продукт может быть подвергнут соответствующим стадиям обезвоживания и пластикации и стадиям компаундирования, чтобы получить желаемые свойства каучука и изготовить каучуковые компаунды.  
 45 Дополнительные детали процесса и другие стадии постобработки представлены ниже и могут быть использованы для производства вулканизируемых эластомерных композитов в соответствии вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0048] Полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза

может быть превращена в твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу. Это, например, может быть осуществлено, если подвергнуть полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу механическим стадиям, которые удаляют воду из композита, и/или выдержать

5 полутвердый материал в течение некоторого времени (например, после выделения из реакционной зоны на участке вне технологической линии), например, от 10 мин до 24 час или больше; и/или путем нагревания полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы для удаления воды (например, при температуре приблизительно от 50 до 200°C); и/или, если подвергнуть полутвердый материал  
10 воздействию кислоты или дополнительной кислоты, например, в кислотной ванне, или воздействию соли или дополнительной соли, или солевой ванны, или комбинации кислоты и соли и т.п. Может быть использована одна или несколько, или все из этих стадий. Фактически, одна или несколько, или все из стадий могут быть использованы в качестве стадии(й) дополнительной обработки, даже если твердую, содержащую  
15 диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу выделяют изначально или позднее.

[0049] Степень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния, по меньшей мере, частично, определяет количество диоксида кремния, которое может присутствовать в кремнийоксидном эластомерном композите (например, захваченное и распределенное равномерно внутри композита) для данной концентрации диоксида кремния в густой  
20 суспензии диоксида кремния и для данного содержания сухого каучука в латексе. При более низких выбранных заданных отношениях диоксида кремния к каучуку (например, от 15 до 45 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), концентрация дестабилизирующего агента может не быть достаточно высокой в густой суспензии диоксида кремния и, в конечном итоге, в смеси (диоксид кремния)/латекс, чтобы быстро коагулировать и сформировать  
25 твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу. Кроме того, выбор соответствующих концентраций диоксида кремния и каучука и соответствующих относительных расходов рабочих жидкостей, как описано в документе, представляют собой факторы, которые следует учитывать для формирования твердого или полутвердого продукта. Например, при относительно низких отношениях  
30 объемных расходов дестабилизированной густой суспензии к латексу количество дестабилизирующего агента в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния может быть недостаточным, чтобы способствовать быстрой коагуляции эластомерного латекса в реакционной зоне. Как правило, для данного эластомерного латекса более низкие загрузки диоксида кремния могут быть достигнуты за счет повышения  
35 дестабилизации густой суспензии диоксида кремния и/или за счет уменьшения массовой доли диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии.

[0050] Когда дисперсию диоксида кремния дестабилизируют, частицы диоксида кремния, как правило, флокулируют. Если дисперсия диоксида кремния слишком сильно дестабилизирована, диоксид кремния может «вываливаться» из раствора и  
40 становится неприемлемым для применения в предпочтительных вариантах осуществления.

[0051] Когда происходит дестабилизация, поверхностные заряды на диоксиде кремния обычно удаляют не полностью. Однако иногда, когда частицы диоксида кремния или дисперсию диоксида кремния обрабатывают с целью дестабилизации, изоэлектрическая  
45 точка (ИЭТ (IEP)) может переходить по значениям от отрицательного дзета-потенциала до положительного дзета-потенциала. Обычно в случае диоксида кремния суммарный заряд на поверхности частиц диоксида кремния уменьшается, и уменьшается при проведении дестабилизации и значение дзета-потенциала.



[0052] Для более высоких отношений диоксида кремния к каучуку в кремнийоксидном эластомерном композите можно выбирать более высокие концентрации диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии и/или более высокое соотношение объемных расходов кремнийоксидной рабочей жидкости к латексной рабочей жидкости.

После того как густую суспензию диоксида кремния дестабилизируют и первоначально объединят с латексной рабочей жидкостью, если смесь не коагулирует, соотношение объемных расходов первой рабочей жидкости и второй рабочей жидкости может быть скорректировано, например, путем уменьшения объемного расхода латекса, что эффективно обеспечивает более высокое отношение диоксида кремния к каучуку в эластомерном композите. На этом этапе регулирования количества присутствующего латекса количество латекса составляет или становится количеством, которое не вызывает избыточного разбавления концентрации дестабилизирующего агента во всей смеси, так что желаемый продукт может быть сформирован в пределах времени пребывания в реакционной зоне. Для получения желаемого отношения диоксида кремния к каучуку в эластомерном композите доступны различные возможные варианты. В качестве возможного варианта уровень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния может быть увеличен, например, за счет уменьшения значения дзета-потенциала дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния (например, путем добавления больше соли и/или кислоты). Или, в качестве возможного варианта, концентрация диоксида кремния в дестабилизированной суспензии диоксида кремния может быть скорректирована, например, за счет понижения или повышения концентрации диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния. Или, в качестве возможного варианта, может быть использован латекс, который имеет более высокое содержание каучука, или латекс может быть разбавлен до более низкого содержания каучука, или может быть увеличен относительный расход латекса. Или, в качестве возможного варианта, расход и размер отверстия (где каждый параметр может контролировать скорость или влиять на скорость рабочей(их) жидкости(ей)) или относительная ориентация потоков двух рабочих жидкостей могут быть модифицированы, чтобы укоротить или удлинить время пребывания объединенных рабочих жидкостей в реакционной зоне, и/или изменить степень и тип турбулентного движения в точке удара первой рабочей жидкости на вторую рабочую жидкость. Любые один, или два, или больше из таких возможных вариантов могут быть использованы для регулирования параметров процесса и получения целевого или желаемого отношения диоксида кремния к каучуку в эластомерном композите.

[0053] Степень или уровень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния является главным фактором при определении, какое отношение диоксида кремния к каучуку может быть достигнуто в кремнийоксидном эластомерном композите. Дестабилизирующий агент, используемый для дестабилизации диоксида кремния в густой суспензии, может играть роль при ускорении коагуляции частиц эластомерного латекса, когда дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния смешивают с эластомерным латексом в реакционной зоне. Существует теория, что скорость коагуляции латекса в реакционной зоне может зависеть от концентрации дестабилизирующего агента в объединенных рабочих жидкостях. Установлено, что за счет проведения процесса производства кремнийоксидного эластомерного композита при различных условиях, можно определить пороговую концентрацию дестабилизирующего агента, присутствующего в объединенной смеси рабочих жидкостей во время смешения, которая эффективна для производства твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Примеры выбора и

регулирования технологических условий для достижения пороговой концентрации, чтобы получить твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу, описаны в приведенных ниже примерах. Если пороговая концентрация для данного выбора и состава рабочих жидкостей, объемных потоков и скоростей не соответствует им или превышает их, твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза обычно не будет получена.

[0054] На минимальную степень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния указывает значение дзета-потенциала меньше чем 30 мВ (например, дзета-потенциалы от -29,9 до 29,9 мВ, приблизительно от -28 до 20 мВ, приблизительно от -27 до 10 мВ, приблизительно от -27 до 0 мВ, приблизительно от -25 до 0 мВ, приблизительно от -20 до 0 мВ, приблизительно от -15 до 0 мВ, приблизительно от -10 до 0 мВ и т.д.). Если густая суспензия диоксида частиц была дестабилизирована до такого интервала дзета-потенциала, то при объединении с эластомерным латексом диоксид кремния в дестабилизированной густой суспензии может быть введен в твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния непрерывную, каучуковую фазу.

[0055] Хотя может быть желательно дестабилизировать латекс перед его объединением с содержащей диоксид кремния густой суспензией, в условиях сдвига, таких как условия, имеющие место при непрерывной подаче насосом латекса в реакционную зону, трудно дестабилизировать латексную рабочую жидкость заранее, не вызвав преждевременную коагуляцию латекса. Однако дестабилизирующий агент, используемый в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния, может присутствовать в избыточном количестве, чтобы усилить дестабилизацию латекса, и/или уменьшить разбавление агента после объединения дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния и латексной рабочей жидкости. В качестве другого возможного варианта при особенно высоких концентрациях диоксида кремния (например, >25% масс. диоксида кремния в густой суспензии диоксида кремния) некоторое дополнительное количество дестабилизирующего агента может быть добавлено отдельно к смеси дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния и эластомерного латекса в реакционной зоне, чтобы усилить коагуляцию латекса.

[0056] Без привлечения какой-либо теории, считают, что процесс производства кремнийоксидного эластомерного композита, как полагают, формирует взаимопроникающие когерентные сетки как из частиц каучука, так и из агрегатов диоксида кремния приблизительно за две секунды или меньше, например, за долю секунды, когда две рабочие жидкости объединяют и происходит инверсия фазы, приводящая к твердому или полутвердому материалу, содержащему такие сетки с инкапсулированной водой. Такое быстрое образование полимерной сетки обеспечивает возможность непрерывного производства твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Полагают, что вызванная сдвигом агломерация частиц диоксида кремния, пока дестабилизированная густая суспензия диоксида кремния проходит через впускную насадку, чтобы быть объединенной с эластомерным латексом, может быть полезна для создания уникального равномерного расположения частиц в каучуковых маточных смесях и для захвата частиц диоксида кремния внутри каучука через гетерокоагуляцию между частицами диоксида кремния и каучука. Также существует еще одна теория, что без такой взаимопроникающей сетки не может существовать композит из твердой или полутвердой непрерывной каучуковой фазы, содержащей диспергированные частицы диоксида кремния, в форме червя или твердых кусочков, например, которая инкапсулирует 40-95% масс. воды и удерживает весь или большую часть диоксида кремния при последующих процессах обезвоживания,

включающих обжимание и механическую обработку с высокой энергией.

[0057] Существует теория, что формирование полимерной сетки диоксида кремния повышает, по меньшей мере, частично, вызванную сдвигом агломерацию частиц диоксида кремния, пока дестабилизированная густая суспензия диоксида кремния проходит через находящуюся под давлением насадку (3а) при высокой скорости через первое впускное отверстие (3) в реакционную зону (13), как показано на ФИГ. 1. Этот процесс ускоряют путем уменьшения стабильности диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии, когда густая суспензия диоксида кремния была дестабилизирована (например, путем обработки густой суспензии диоксида кремния солью или кислотой, или обеими).

[0058] Существует теория, что инверсия латекса из жидкой в твердую фазу может быть результатом различных факторов, включающих вызванную сдвигом коагуляцию от смешения с высокоскоростной струей дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния, взаимодействие поверхности диоксида кремния с компонентами латекса, ионную или химическую коагуляцию из-за контакта с густой суспензией диоксида кремния, содержащей дестабилизирующий агент, и комбинацию таких факторов. Чтобы сформировать материал композита, содержащий взаимопроникающие полимерную сетку диоксида кремния и латексную полимерную сетку, скорости образования каждой полимерной сетки, а также скорость смешения, должны быть сбалансированы. Например, в случае сильно дестабилизированных густых суспензий диоксида кремния при высокой концентрации соли в суспензии агломерация и образование сетки частиц диоксида кремния в условиях сдвига происходит быстро. В этом случае объемные расходы и скорости устанавливаются так, чтобы латекс имел высокую скорость коагуляции для образования взаимопроникающих полимерных сеток (диоксида кремния)/каучука. Скорости образования являются более низкими с более слабо дестабилизированными суспензиями диоксида кремния.

[0059] Один типичный способ производства кремнийоксидного эластомерного композита включает подачу непрерывного потока рабочей жидкости, которая содержит, по меньшей мере, эластомерный латекс (иногда называемый второй рабочей жидкостью), через впускное отверстие 11 (ФИГ. 1 (а), (b) и/или (с)) в реакционную зону 13 при объемном расходе приблизительно от 20 до 1900 л/час. Способ также включает подачу непрерывного потока другой рабочей жидкости, содержащей дестабилизированную дисперсию диоксида кремния, через впускное отверстие 3 (иногда называемой первой рабочей жидкостью) под давлением, что может быть выполнено с помощью наконечников насадки (на ФИГ. 1, у позиции 3а), при объемном расходе от 30 до 1700 л/час. Дестабилизированное состояние дисперсии диоксида кремния и ударное воздействие потоков двух рабочих жидкостей (вводимых у впускных отверстий 3 и 11) при условиях с высокой энергией, созданной за счет введения первой рабочей жидкости в виде высокоскоростной струи (например, приблизительно от 6 до 250 м/сек), которая ударяет более низкоскоростную латексную рабочую жидкость (например, 0,4-11 м/сек), входящую в реакционную зону под углом приблизительно перпендикулярно к высокоскоростной струе первой рабочей жидкости, является эффективным для тщательного смешения диоксида кремния с потоком латекса, способствуя равномерному распределению частиц в потоке твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, выходящей из выпускного отверстия реакционной зоны.

[0060] В качестве возможного варианта эластомерный латекс, вводимый, например, через впускное отверстие 11, может представлять собой смесь двух или нескольких латексов, например, смесь двух или нескольких синтетических латексов. В качестве

возможного варианта приспособления на ФИГ. 1(a), (b) и/или (c) могут быть модифицированы, чтобы они имели одно или несколько дополнительных впускных отверстий с тем, чтобы вводить другие компоненты в реакционную зону, например, один или несколько дополнительных латексов. Например, на ФИГ. 1(c) впускное  
 5 отверстие 14 может быть использовано для введения другого латекса помимо использования впускного отверстия 11. Одно или несколько дополнительных впускных отверстий могут быть последовательными друг к другу, или могут находиться по соседству друг от друга, или могут быть установлены в любой ориентации, пока материал (например, латекс), вводимый через впускное(ые) отверстие(я), имеет  
 10 достаточно времени для его диспергирования или его введения в образующийся поток. В публикации WO 2011/034587, включенной в данный документ во всей ее полноте посредством ссылки, ФИГ. 1, 2A и 2B предлагают примеры дополнительных впускных отверстий и их ориентации, которые могут быть адаптированы для использования при производстве вулканизируемых эластомерных композитов в соответствии с вариантами  
 15 осуществления настоящего изобретения. В качестве конкретного примера одно впускное отверстие может вводить поток, который включает натуральный каучуковый латекс, и дополнительное впускное отверстие может вводить синтетический эластомерный латекс, и эти потоки латексов могут быть объединены с потоком дестабилизированной дисперсии диоксида кремния, давая поток твердой или полутвердой, содержащей  
 20 диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Когда более чем одно впускное отверстие используют для введения эластомерного латекса, расходы могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга.

[0061] ФИГ. 2 показывает пример с использованием блок-схемы из различных стадий, которые могут присутствовать при формировании эластомерного композита. Как  
 25 показано на ФИГ. 2, дестабилизированную дисперсию диоксида кремния (первая рабочая жидкость) 100 вводят в реакционную зону 103, и рабочую жидкость, содержащую эластомерный латекс (вторая рабочая жидкость) 105, также вводят в реакционную зону 103. Например, поток твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы покидает реакционную зону 103 и  
 30 необязательно может поступать в зону выдерживания 116 (например, в емкость для выдерживания с добавлением или без добавления раствора соли или кислоты, чтобы дополнительно усилить коагуляцию каучука и формирование полимерных сеток (диоксида кремния)/каучука); и необязательно может поступать напрямую или после переключения к зоне выдерживания 116 в зону обезвоживания 105; необязательно  
 35 может поступать в (смеситель непрерывного действия)/компаундер 107; необязательно может поступать на мельницу (например, мельницу открытого типа, так называемую вальцовую мельницу) 109; может быть подвергнут дополнительному сильному перемалыванию 111 (при таких же или других условиях, как в мельнице 109) (например, при таком же или другом потреблении энергии); может быть подвергнут  
 40 необязательному перемешиванию с помощью смесителя 115, и/или может быть гранулирован с использованием гранулятора, и затем необязательно может быть уложен в кипы с использованием кипного пресса 119, и необязательно может быть разбит на части с использованием дополнительного смесителя 121.

[0062] Что касается диоксида кремния, то один или несколько типов диоксида  
 45 кремния, или любая комбинация диоксидов кремния могут быть использованы в любом варианте осуществления настоящего изобретения. Диоксид кремния, подходящий для армирования эластомерных композитов, может быть охарактеризован площадью поверхности (по методу БЭТ) приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от

120 до 225 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 400 м<sup>2</sup>/г; или приблизительно от 60 до 250 м<sup>2</sup>/г; и в случае протекторов шин для тяжелых транспортных средств - площадью поверхности по БЭТ приблизительно от 60 до 250

5 м<sup>2</sup>/г или, например, приблизительно от 80 до 200 м<sup>2</sup>/г. В настоящих способах в качестве наполнителя может быть использован высокодиспергируемый осажденный диоксид кремния. Высокодиспергируемый диоксид кремния (ВДДК), как понимают, означает любой диоксид кремния, имеющий значительную способность к дисагломерации и диспергированию в эластомерной матрице. Такие результаты можно наблюдать  
10 известным образом с помощью электронного или оптического микроскопа на тонких срезах эластомерного композита. Примеры технических сортов ВДДК включают диоксид кремния Perkasil® GT 3000GRAN от компании WR Grace & Co, диоксид кремния Ultrasil® 7000 от компании Evonik Industries, диоксид кремния Zeosil® 1165 MP и 1115 MP от компании Solvay S.A., диоксид кремния Hi-Sil® EZ 160G от компании PPG  
15 Industries, Inc. и диоксид кремния Zeopol® 8741 или 8745 от компании JM Huber Corporation. Обычный не-ВД осажденный диоксид кремния также может быть использован. Примеры технических сортов обычного осажденного диоксида кремния включают диоксид кремния Perkasil® KS 408 от компании WR Grace & Co, диоксид кремния Zeosil® 175GR от компании Solvay S.A., диоксид кремния Ultrasil® VN3 от компании Evonik Industries,  
20 диоксид кремния Hi-Sil® 243 от компании PPG Industries, Inc. и диоксид кремния Hubersil® 161 от компании JM Huber Corporation. Также может быть использован гидрофобный осажденный диоксид кремния с прикрепленными к поверхности силановыми связующими агентами. Примеры технических сортов гидрофобного осажденного диоксида кремния включают диоксид кремния Agilon® 400, 454 или 458 от компании  
25 PPG Industries, Inc. и диоксиды кремния Coupsil от компании Evonik Industries, например, диоксид кремния Coupsil 6109.

[0063] Как правило, диоксид кремния (например, частицы диоксида кремния) имеет содержание диоксида кремния, по меньшей мере, 20% масс., по меньшей мере, 25% масс., по меньшей мере, 30% масс., по меньшей мере, 35% масс., по меньшей мере, 40%  
30 масс., по меньшей мере, 50% масс., по меньшей мере, 60% масс., по меньшей мере, 70% масс., по меньшей мере, 80% масс., по меньшей мере, 90% масс., или почти 100% масс., или 100% масс., или приблизительно от 20 до 100% масс. все в пересчете на общую массу частицы. Любой(ые) диоксид(ы) кремния может/могут быть химически функционализирован(ы), например, чтобы прикрепить или адсорбировать химические  
35 группы, например, прикрепить или адсорбировать органические группы. Может быть использована любая комбинация диоксида(ов) кремния. Диоксид кремния, который образует густую суспензию диоксида кремния и/или дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния, может представлять собой, частично или полностью, диоксид кремния, имеющий гидрофобную поверхность, который может представлять  
40 собой диоксид кремния, который является гидрофобным, или диоксид кремния, который стал гидрофобным за счет превращения поверхности в гидрофобную путем обработки (например, химической обработки). Гидрофобная поверхность может быть получена путем химической модификации частиц диоксида кремния с помощью гидрофобизирующих силанов без ионных групп, например, с помощью бис-  
45 триэтоксисилилпропилтетрасульфида. Такая поверхностная реакция на диоксиде кремния может быть проведена на отдельной технологической стадии до диспергирования, или осуществлена *in situ* в дисперсии диоксида кремния. Поверхностная реакция уменьшает плотность силанольных групп на поверхности диоксида кремния,

уменьшая в результате плотность ионного заряда частицы диоксида кремния в густой суспензии. Подходящие частицы диоксида кремния с гидрофобно-обработанной поверхностью для использования в дисперсиях могут быть получены от коммерческих поставщиков, например, диоксид кремния Agilon® 454 и диоксид кремния Agilon® 400 от компании PPG Industries. Дисперсии диоксида кремния и дестабилизированные дисперсии диоксида кремния могут быть приготовлены с использованием частиц диоксида кремния, имеющих низкую поверхностную плотность силанольных групп. Такой диоксид кремния может быть получен посредством дегидроксилирования при температурах свыше 150°C, например, в процессе кальцинирования.

[0064] Кроме того, густая суспензия диоксида кремния и/или дестабилизированная густая суспензия диоксида кремния может содержать, в качестве варианта, незначительное количество (10% масс. или меньше из расчета на общую массу дисперсного материала) любых некремнийоксидных частиц, таких как углеродная(ые) сажа(и), или оксид цинка, или карбонат кальция, или других материалов в форме частиц, полезных в каучуковых композициях (например, 95% масс. осажденного диоксида кремния и 5% масс. углеродной сажи). Любая углеродная сажа армирующего или неармирующего сорта может быть выбрана для достижения желаемого свойства в конечной каучуковой композиции.

[0065] Диоксид кремния может быть диспергирован в водной рабочей жидкости в соответствии с любым техническим приемом, известным специалисту в данной области техники. Дисперсия диоксида кремния в форме микрочастиц может быть подвергнута механической обработке, например, для уменьшения размера частиц. Это может быть выполнено до, или при проведении, или после проведения дестабилизации дисперсии и может способствовать незначительно или в большой степени дестабилизации дисперсии. Механическая обработка может предусматривать или включать измельчение, перемалывание, перетирание, ударное измельчение или обработку рабочей жидкости с высоким усилием сдвига, или любую их комбинацию.

[0066] Например, густая суспензия диоксида кремния может быть приготовлена путем диспергирования диоксида кремния в рабочей жидкости с помощью процесса измельчения. Такой способ измельчения понижает размер большей части агломератов диоксида кремния (например, свыше 80% об.) в рабочей жидкости до менее 10 микрон, и предпочтительно до менее 1 микрона, типичного размерного интервала коллоидных частиц. Рабочей жидкостью может быть вода, водная рабочая жидкость или неводная полярная рабочая жидкость. Густая суспензия, например, может содержать приблизительно от 6 до 35% масс. содержащих диоксид кремния частиц в пересчете на массу густой суспензии. Размер частиц диоксида кремния может быть определен с использованием метода рассеивания света. Такая густая суспензия при приготовлении ее в воде с использованием частиц диоксида кремния, имеющих низкое содержание остаточной соли, при pH 6-8 обычно имеет значение дзета-потенциала больше чем или равное 30 мВ и показывает хорошую стойкость к агрегации, гелеобразованию и осаждению в емкости-накопителе с медленным перемешиванием (например, при скорости перемешивания ниже 60 об/мин). Так как хорошо измельченные частицы диоксида кремния обычно стабильны в воде при pH около 7 вследствие высоких отрицательных зарядов на диоксиде кремния, как правило, необходимо очень высокое усилие сдвига для преодоления отталкивающего энергетического барьера между частицами, чтобы вызвать агломерацию частиц.

[0067] В типичных способах применения диоксида кремния, такого как гранулы ВДДК, диоксид кремния может быть смешан с водой, и полученную смесь пропускают

через коллоидную мельницу, трубопроводный измельчитель или т.п. с получением дисперсии рабочей жидкости. Эту рабочую жидкость затем подают на гомогенизатор, который более тонко диспергирует наполнитель в жидкости-носителе с образованием густой суспензии. Типичными гомогенизаторами являются, но без ограничения, система Microfluidizer®, коммерчески доступная от компании Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA). Также приемлемыми являются такие гомогенизаторы, как модели MS18, MS45 и MC120, и серия гомогенизаторов, поставляемых компанией APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA). Коммерчески доступными являются другие подходящие гомогенизаторы, и они будут очевидны для специалиста в данной области техники с учетом преимущества настоящего изобретения. Оптимальное рабочее давление по всему гомогенизатору может зависеть от фактического оборудования, типа диоксида кремния и/или содержания диоксида кремния. Для примера, гомогенизатор может функционировать при давлении приблизительно от 10 до 5000 фунт/кв.дм (0,07-34,47 МПа) или выше, например, приблизительно от 10 до 1000 фунт/кв.дм (0,07-6,89 МПа), приблизительно от 1000 до 1700 фунт/кв.дм (6,89-11,72 МПа), приблизительно от 1700 до 2200 фунт/кв.дм (11,72-15,17 МПа), приблизительно от 2200 до 2700 фунт/кв.дм (15,17-18,62 МПа), приблизительно от 2700 до 3300 фунт/кв.дм (18,62-22,75 МПа), приблизительно от 3300 до 3800 фунт/кв.дм (22,75-26,20 МПа), приблизительно от 3800 до 4300 фунт/кв.дм (26,20-29,65 МПа) или приблизительно от 4300 до 5000 фунт/кв.дм (29,65-34,47 МПа). Как указано ранее, дисперсию диоксида кремния в форме микрочастиц дестабилизируют перед проведением процесса получения маточной смеси, и дисперсия может быть дестабилизирована в соответствии с одной из методик, упомянутых выше, до проведения, при проведении или после проведения любого измельчения или аналогичного механического процесса.

[0068] В зависимости от применяемого способа приготовления влажной маточной смеси высокая концентрация диоксида кремния в густой суспензии может быть использована, чтобы упростить задачу удаления избытка воды или другого носителя. В случае дестабилизированной дисперсии частиц диоксида кремния используемой жидкостью может быть вода, или другая водная рабочая жидкость, или другая рабочая жидкость. В случае дестабилизированной дисперсии может быть использовано приблизительно от 6 до 35% масс. наполнителя, например, приблизительно от 6 до 9% масс., приблизительно от 9 до 12% масс., приблизительно от 12 до 16% масс., приблизительно от 10 до 28% масс., приблизительно от 16 до 20% масс., приблизительно от 20 до 24% масс., приблизительно от 24 до 28% масс., или приблизительно от 28 до 30% масс. в пересчете на массу дестабилизированной дисперсии. В случае дестабилизированной дисперсии более высокая концентрация диоксида кремния может иметь преимущества. Например, концентрация диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии может составлять, по меньшей мере, 10% масс. или, по меньшей мере, 15% масс. в пересчете на массу густой суспензии (например, приблизительно от 12 до 35% масс., или приблизительно от 15,1 до 35% масс., или приблизительно от 20 до 35% масс.), что может создавать преимущества, такие как, но без ограничения, уменьшенное количество сточных вод, повышенные объемы выпуска и/или уменьшенные размеры оборудования, необходимого для процесса. Специалисту в данной области техники будет понятно, с учетом преимущества данного описания, что концентрация диоксида кремния (в % масс.) в густой суспензии диоксида кремния (и в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния) должна быть согласована с другими технологическими параметрами при проведении влажного способа, чтобы получить

желаемое отношение диоксида кремния к каучуку (в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) в конечном продукте.

[0069] Подробная информация по дисперсии диоксида кремния дополнительно приведена ниже. В общем случае дисперсия может представлять собой материал, содержащий больше чем одну фазу, где, по меньшей мере, одна из фаз содержит, или включает, или состоит из тонкоизмельченных фазовых доменов необязательно в интервале коллоидных размеров, диспергированных по всей непрерывной фазе. Дисперсия или густая суспензия диоксида кремния, или кремнийоксидная дисперсия может быть получена в виде стабильной суспензии дисперсного диоксида кремния в водной рабочей жидкости, в которой заряд у поверхности частиц предупреждает агрегацию частиц, и дисперсия характеризуется значением дзета-потенциала больше чем или равным 30 мВ. В таких дисперсиях частицы диоксида кремния остаются в стабильной дисперсии и/или суспензии относительно агрегации и коалесценции, например, по меньшей мере, в течение 8 час. Стабильная дисперсия может представлять собой дисперсию, где сохраняется постоянный размер частиц и в которой частицы не оседают или не образуют гель, или требуется очень длительное время, чтобы осаждение было заметно при наличии медленного или периодического перемешивания, например, нет заметного осаждения через 8 час, или 12 час, или 24 час, или 48 час. Например, в случае коллоидных частиц диоксида кремния, хорошо диспергированных в водной рабочей жидкости, стабильность в общем случае можно наблюдать при значениях pH от 8 до 10. Кроме того, при медленном перемешивании дисперсии частицы диоксида кремния остаются суспендированными в рабочей жидкости за счет поверхностного заряда частиц, полярности поверхности частиц, pH, выбранной концентрации частиц, поверхностной обработки частиц и их комбинаций. Рабочая жидкость может представлять собой воду или включать воду, водную смесь или смешиваемую с водой или частично смешиваемую с водой рабочую жидкость, например, различные спирты, простые эфиры и другие низкомолекулярные смешиваемые с водой растворители, предпочтительно имеющие C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-органические группы (например, этанол, метанол, пропанол, этиловый эфир, ацетон и т.п.). Как показано выше, дисперсия, например, может содержать приблизительно от 6 до 35% масс., приблизительно от 10 до 28% масс., приблизительно от 12 до 25% масс., или приблизительно от 15 до 30% масс. содержащих диоксид кремния частиц в пересчете на массу дисперсии.

[0070] Стабильная дисперсия может представлять собой коллоидную дисперсию. В общем случае коллоидная дисперсия или коллоид может представлять собой вещество, где диспергированные частицы суспендированы по всему другому веществу. Частицы дисперсной фазы имеют диаметр приблизительно от 1 до 1000 нм, и, как правило, приблизительно от 100 до 500 нм. В стабильной коллоидной дисперсии размер частиц, плотность и концентрация являются такими, что сила тяжести не заставляет частицы легко выпадать в осадок из дисперсии. Коллоиды со значением дзета-потенциала 30 мВ или выше обычно рассматривают как стабильные коллоидные системы. Понижение стабильности частиц (например, диоксида кремния) в коллоиде или дисперсии вследствие стабилизации заряда может быть измерено по уменьшению значения дзета-потенциала. Размер частиц может быть измерен с помощью метода рассеивания света.

[0071] Дестабилизированная дисперсия диоксида кремния, как можно понять, представляет собой дисперсию диоксида кремния в рабочей жидкости, в которой ослабленные силы отталкивания частица-частица создают возможность образования кластеров из частиц и формирования сетки или геля частица-частица диоксида кремния, когда дестабилизированную дисперсию подвергают воздействию эффективного по



величине сдвигового усилия. В некоторых случаях механический сдвиг может вызвать дестабилизацию дисперсий диоксида кремния и образование кластеров из частиц диоксида кремния. Чем выше степень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния, тем более низкое сдвигающее усилие необходимо для агрегации частиц и тем выше скорость агрегации частиц. В случае дестабилизированной дисперсии дисперсия может содержать приблизительно от 6 до 35% масс. дисперсного диоксида кремния (в пересчете на массу дисперсии), например, приблизительно от 8 до 35% масс., приблизительно от 10 до 28% масс., приблизительно от 12 до 25% масс., приблизительно от 15 до 30% масс. Водная рабочая жидкость в дестабилизированной дисперсии частиц диоксида кремния может представлять собой или включать воду, водную смесь или смешиваемую с водой или частично смешиваемую с водой рабочую жидкость, например, различные спирты, простые эфиры и другие низкомолекулярные смешиваемые с водой растворители, предпочтительно имеющие C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-органические группы (например, этанол, метанол, пропанол, этиловый эфир, ацетон и т.п.). Для получения кремнийоксидных эластомерных композитов стабильность частиц диоксида кремния в густой суспензии или дисперсии уменьшают (то есть, дестабилизируют) за счет снижения электростатического энергетического барьера между частицами с использованием эффективного количества дестабилизирующего агента, такого как кислота, или соль, или обе, перед смешением густой суспензии с латексом. Дестабилизирующий агент может быть выбран по его способности понижать взаимодействие отталкивающихся зарядов между поверхностями частиц, которое предупреждает агломерацию частиц в рабочей жидкости.

[0072] Дестабилизированная дисперсия диоксида кремния может быть получена путем понижения pH дисперсии диоксида кремния близко к изоэлектрической точке диоксида кремния (pH около 2 для типичных гидрофильных диоксидов кремния). Например, дестабилизация диоксида кремния может быть достигнута путем добавления кислоты, чтобы понизить pH дисперсии диоксида кремния в форме микрочастиц до значения от 2 до 4, уменьшая в результате значение дзета-потенциала дисперсии до меньше чем 30 мВ, например, приблизительно до ниже 28 мВ (например, значение дзета-потенциала приблизительно от 18 до 6 мВ для муравьиной кислоты в качестве дестабилизирующего агента). Добавление кислоты и/или соли к густой суспензии диоксида кремния может эффективно понижать стабильность частиц диоксида кремния, диспергированных в воде. Молярная концентрация кислоты или соли обычно является доминирующим фактором, который определяет дзета-потенциал дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния. В общем случае достаточное количество кислоты или соли, или обеих, может быть использовано для уменьшения значения дзета-потенциала густой суспензии диоксида кремния до меньше чем 30 мВ, например, до 28 мВ или меньше, предпочтительно до 25 мВ или меньше, для получения полутвердой или твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы.

[0073] Количество кислоты, используемой для дестабилизации дисперсии диоксида кремния, может представлять собой количество для получения значения дзета-потенциала в дестабилизированной дисперсии меньше чем 30 мВ, например, 28 мВ или меньше, или 25 мВ или ниже. Кислота может представлять собой, по меньшей мере, одну органическую или неорганическую кислоту. Кислота может представлять собой или включать уксусную кислоту, муравьиную кислоту, лимонную кислоту, фосфорную кислоту или серную кислоту, или любые их комбинации. Кислота может представлять собой или включать содержащую C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил кислоту. Кислота может представлять собой или включать кислоту, которая имеет молекулярную массу или средневесовую

молекулярную массу ниже 200, например, молекулярную массу ниже 100, или ниже 75, или приблизительно от 25 до 100. Количество кислоты может меняться и зависит от дисперсии диоксида кремния, которую дестабилизируют. Количество кислоты может составлять, например, приблизительно от 0,8 до 7,5% масс., например, приблизительно от 1,5 до 7,5% масс. или больше (в пересчете на общую массу рабочей жидкости, содержащей дисперсию диоксида кремния). Если кислота является единственным используемым дестабилизирующим агентом, количество кислоты может представлять собой количество, которое понижает рН дисперсии диоксида кремния, по меньшей мере, на 2 единицы рН, или, по меньшей мере, до рН 5 или ниже, или интервал значений рКа кислоты или кислот при использовании с тем, чтобы уменьшить взаимодействия зарядов между частицами.

[0074] Дестабилизированная дисперсия может быть получена путем обработки дисперсии диоксида кремния дестабилизирующим агентом, содержащим одну или несколько солей, чтобы изменить дзета-потенциал густой суспензии до описанного выше интервала. Соль может представлять собой или включать, по меньшей мере, одну металлическую соль (например, металлов из группы 1, 2 или 13). Соль может представлять собой или включать кальциевую соль, магниевую соль или алюминиевую соль. Примеры противоионов включают нитрат-, ацетат-, сульфат-, галоген-ионы, такие как хлорид, бромид, йодид и т.п. Количество соли может составлять, например, приблизительно от 0,2 до 2% масс. или больше, например, приблизительно от 0,5 или 1 до 1,6% масс. (в пересчете на массу рабочей жидкости, содержащей дестабилизированную дисперсию диоксида кремния).

[0075] Для дестабилизации дисперсии диоксида кремния может быть использована комбинация, по меньшей мере, одной соли и/или, по меньшей мере, одной кислоты.

[0076] Когда дестабилизированную дисперсию диоксида кремния получают путем добавления, по меньшей мере, одной соли, концентрация соли в дестабилизированной дисперсии диоксида кремния может составлять приблизительно от 10 до 160 мМ, или другие количества выше или ниже этого интервала.

[0077] Когда дестабилизированную дисперсию диоксида кремния получают путем добавления, по меньшей мере, одной кислоты, концентрация кислоты в дестабилизированной дисперсии может составлять приблизительно от 200 до 1000 мМ, например, приблизительно от 340 до 1000 мМ, или другие количества выше или ниже этого интервала.

[0078] Дестабилизированная дисперсия диоксида кремния может быть приготовлена с использованием частиц диоксида кремния, обработанных так, чтобы они содержали соответствующее количество поверхностных функциональных групп, несущих положительные заряды, с тем, чтобы достаточно понизить суммарный заряд на поверхности диоксида кремния для понижения значения дзета-потенциала дисперсии ниже 30 мВ. Суммарный заряд на поверхности диоксида кремния в результате такой поверхностной обработки может быть положительным вместо отрицательного. Положительно заряженная функциональная группа может быть введена к поверхности диоксида кремния посредством химического прикрепления или физической адсорбции. Например, поверхность диоксида кремния может быть обработана N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмонийхлоридом или до или после приготовления дисперсии диоксида кремния. Также можно адсорбировать катионные покрывающие агенты, такие как амин-содержащие молекулы и основные аминокислоты, на поверхности диоксида кремния. Существует теория, что суммарный положительный заряд на поверхности частиц диоксида кремния может усиливать коагуляцию латекса,

который содержит отрицательно заряженные частицы каучука, посредством гетерокоагуляции.

[0079] Что касается «второй рабочей жидкости», которая содержит, по меньшей мере, один эластомерный латекс, то эта рабочая жидкость может содержать один или несколько эластомерных латексов. Эластомерный латекс можно считать стабильной коллоидной дисперсией каучука, и он может содержать, например, приблизительно от 10 до 70% масс. каучука в пересчете на общую массу латекса. Каучук может быть диспергирован в рабочей жидкости, такой как вода, или, например, другая водная рабочая жидкость. Водосодержание в такой рабочей жидкости (или содержание воды) может составлять 40% масс. или больше, например, 50% масс. или больше, или 60% масс. или больше, или 70% масс. или больше, например, приблизительно от 40 до 90% масс. в пересчете на массу рабочей жидкости, содержащей, по меньшей мере, один эластомерный латекс. Подходящие эластомерные латексы включают как натуральные, так и синтетические эластомерные латексы и латексные смеси. Например, эластомерный латекс может быть получен синтетическим путем полимеризацией мономера, такого как стирол, который был эмульгирован с помощью поверхностно-активных веществ. Латекс должен быть приемлемым для выбранного способа приготовления влажной маточной смеси и предполагаемого назначения или области применения конечного каучукового продукта. Специалист в данной области техники будет способен выбрать подходящий эластомерный латекс или подходящую смесь эластомерных латексов для использования в способах и устройствах, раскрытых в данном документе, с учетом преимущества данного изобретения.

[0080] Эластомерный латекс может представлять собой или может включать натуральный каучук, например, эмульсию натурального каучука. Типичные натуральные каучуковые латексы включают, но без ограничения, млечный сок, концентрат латекса (произведенный, например, упариванием, центрифугированием или сливкообразованием), снятый латекс (например, надосадочная жидкость, остающаяся после производства концентрата латекса центрифугированием) и смеси любых двух или нескольких из них в любой пропорции. Натуральный каучуковый латекс, как правило, обрабатывают аммиаком, чтобы законсервировать его, и pH обработанного латекса, как правило, находится в интервале от 9 до 11. Содержание аммиака в натуральном каучуковом латексе может быть скорректировано и может быть уменьшено, например, путем барботирования азота по всему латексу или через латекс. Как правило, предприятия-поставщики латексов освобождают латекс от шлама путем добавления диаммонийфосфата. Также они могут стабилизировать латекс путем добавления лаурата аммония. Натуральный каучуковый латекс может быть разбавлен до желаемого содержания сухого каучука (ССК (DRC)). Таким образом, латекс, который может быть использован в данном случае, может представлять собой очищенный от шлама латекс. Также может быть включен вторичный консервант, смесь тетраметилтиурамдисульфида и оксида цинка (TZ-раствор). Латекс должен быть приемлем для выбранного способа приготовления влажной маточной смеси и предполагаемого назначения или области применения конечного каучукового продукта. Латекс, как правило, готовят в водной несущей жидкости (например, в воде). Количество водной несущей жидкости может меняться и составлять, например, приблизительно от 30 до 90% масс. в пересчете на массу рабочей жидкости. Другими словами, такие натуральные каучуковые латексы могут содержать или могут быть доведены до содержания каучука, например, приблизительно от 10 до 70% масс. Выбор подходящего латекса или смеси латексов будет находиться в рамках квалификации специалиста в

данной области техники с учетом преимущества настоящего изобретения, и критерии выбора в целом хорошо известны в промышленности.

[0081] Натуральный каучуковый латекс также может быть химически модифицирован таким же образом. Например, он может быть обработан, чтобы химическим или ферментативным путем модифицировать или восстановить различные некаучуковые компоненты, или молекулы каучука сами могут быть модифицированы с помощью различных мономеров или других химических групп, таких как хлор. Латексы эпоксицированного натурального каучука могут быть особенно значимы с практической точки зрения, так как эпоксицированный каучук, как полагают, взаимодействует с поверхностью диоксида кремния (Martin, et al., Rubber Chemistry и Technology, May 2015, doi:10.5254/rct.15.85940). Типичные способы химической модификации натуральных каучуковых латексов описаны в публикациях европейских патентов №№ 1489102, 1816144 и 1834980, публикациях патентов Японии №№ 2006152211, 2006152212, 2006169483, 2006183036, 2006213878, 2006213879, 2007154089 и 2007154095, патенте Великобритании № GB2113692, патентах США №№ 6841606 и 7312271 и публикации патента США № 2005-0148723. Также могут быть использованы другие способы, известные специалистам в данной области техники.

[0082] Другие типичные эластомеры включают, но без ограничения, каучуки, полимеры (например, гомополимеры, сополимеры и/или терполимеры) 1,3-бутадиена, стирола, изопрена, изобутилена, 2,3-диалкил-1,3-бутадиена, где алкил может представлять собой метил, этил, пропил и др., арилонитрила, этилена, пропилена и т.п. Эластомер может иметь температуру стеклования ( $T_{ст}$ ), измеренную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК (DSC)), находящуюся в интервале приблизительно от -120 до 0°C. Примеры включают, но без ограничения, бутадиен-стирольный каучук (БСК (SBR)), натуральный каучук и его производные, такие как хлорированный каучук, полибутадиен, полиизопрен, поли(стирол-со-бутадиен) и маслonaполненные производные любого из них. Также могут быть использованы смеси любых из перечисленных выше. Латекс может находиться в водной несущей жидкости. Конкретные подходящие синтетические каучуки включают: сополимеры стирола и бутадиена, содержащие приблизительно от 10 до 70% масс. стирола и приблизительно от 90 до 30% масс. бутадиена, такие как сополимер 19 частей стирола и 81 части бутадиена, сополимер 30 частей стирола и 70 частей бутадиена, сополимер 43 частей стирола и 57 частей бутадиена и сополимер 50 частей стирола и 50 частей бутадиена; полимеры и сополимеры сопряженных диенов, такие как полибутадиен, полиизопрен, полихлорпрен и т.п., и сополимеры таких сопряженных диенов с содержащим этиленовую группу мономером, сополимеризуемым с ними, таким как стирол, метилстирол, хлорстирол, арилонитрил, 2-винилпиридин, 5-метил-2-винилпиридин, 5-этил-2-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, аллил-замещенные акрилаты, винилкетон, метилизопренилкетон, метилвиниловый эфир, альфа-метиленакарбоновые кислоты и их сложные эфиры и амиды, такие как акриловая кислота и амид диалкилакриловой кислоты. Также подходящими для использования в данном случае являются сополимеры этилена и других высших альфа-олефинов, таких как пропилен, 1-бутен и 1-пентен. Также могут быть использованы смеси двух или нескольких типов эластомерного латекса, включая смеси синтетического и натурального каучукового латекса, или с двумя или несколькими типами синтетического или натурального каучука.

[0083] Вулканизируемый эластомерный композит может содержать, помимо эластомера, наполнителя и связующего агента, различные технологические добавки, нефтяные мягчители, противостарители, антиоксиданты и/или другие добавки.

[0084] Количество диоксида кремния (в частях на сто частей каучука или в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), присутствующего в эластомерном композите, может составлять приблизительно от 15 до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 20 до 150 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 25 до 80 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 35 до 115 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 35 до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 40 до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 40 до 90 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 40 до 80 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 29 до 175 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 40 до 110 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 50 до 175 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, приблизительно от 60 до 175 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и т.д. Армированный диоксидом кремния эластомерный композит необязательно может включать небольшое количество углеродной сажи для цвета, проводимости, и/или устойчивости к УФ, и/или для других целей. Небольшие количества углеродной сажи, находящейся в эластомерном композите, могут лежать в интервале, например, приблизительно от 0,1 до 10% масс. в пересчете на массу всех частиц, присутствующих в эластомерном композите. Любой сорт или тип углеродной сажи может быть использован, например, армирующие или полу-армирующие печные углеродные сажи для шин и т.п.

[0085] В любом способе производства вулканизируемого эластомерного композита способ также включает одну или несколько приведенных ниже стадий после формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы:

- одна или несколько стадий выдерживания или стадий дальнейшего отверждения или коагуляции для развития дополнительной эластичности;
- одна или несколько стадий обезвоживания может быть использована с целью обезвоживания композита с получением обезвоженного композита;
- одна или несколько стадий экструдирования;
- одна или несколько стадий каландрования;
- одна или несколько стадий перемалывания с получением молотого композита;
- одна или несколько стадий гранулирования;
- одна или несколько стадий укладки в кипы с получением кипованных продукта или смеси;
- кипованные смесь или продукт могут быть разъединены с получением гранулированной смеси;
- одна или несколько стадий смешения или компаундирования с получением компаундированного композита.

[0086] В качестве еще одного примера следующая последовательность стадий может иметь место и каждая стадия может быть повторена любое число раз (с одинаковыми или разными настройками) после формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы:

- одна или несколько стадий выдерживания или стадий дальнейшей коагуляции для развития дополнительной эластичности;
- обезвоживание композита (например, эластомерного композита, выходящего из реакционной зоны) с получением обезвоженного композита;
- смешение или компаундирование обезвоженного композита с получением компаундированной смеси;
- перемалывание компаундированной смеси с получением молотой смеси (например, вальцевание);

- гранулирование или перемешивание молотой смеси;
- необязательно укладывание смеси в кипы после гранулирования или перемешивания с получением кипованной смеси;
- необязательно разъединение кипованной смеси и перемешивание.

5 [0087] В любом варианте осуществления связующий агент может быть введен на любой из стадий (или на множестве стадий или позиций), пока связующий агент имеет возможность становиться диспергированным в эластомерном композите.

[0088] В качестве еще одного примера твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза, выходящая из реакционной зоны или области, 10 может быть передана с помощью подходящего устройства (например, транспортной ленты или конвейера) в экструдер-водоотделитель. Подходящие экструдеры-водоотделители хорошо известны и коммерчески доступны, например, от компании French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA). В ином случае или в добавление к этому твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза 15 может быть сжата, например, между металлическими пластинами, чтобы вытолкнуть, по меньшей мере, часть фазы водной рабочей жидкости, например, вытеснить водную рабочую жидкость до такого уровня, что содержание воды в таком материале будет составлять меньше 40% масс.

[0089] В общем случае стадии последующей обработки могут включать сдавливание 20 эластомерного композита для удаления приблизительно от 1 до 15% масс. или больше фазы водной рабочей жидкости в пересчете на общую массу эластомерного композита. Экструдер-водоотделитель может доводить содержание воды в кремнийоксидном эластомерном композите, например, практически приблизительно от 40-95% до 5-60% (например, до содержания воды приблизительно от 5 до 10%, приблизительно от 10 до 25 20%, приблизительно от 15 до 30% или приблизительно от 30 до 50%), причем все % масс. в пересчете на общую массу композита. Экструдер-водоотделитель может быть использован для уменьшения содержания воды в кремнийоксидном эластомерном композите приблизительно до 35% масс. или до других количеств. Оптимальное содержание воды может меняться в зависимости от используемого эластомера, 30 количества и/или типа наполнителя и приспособлений, применяемых для пластикации обезвоженного продукта. Эластомерный композит может быть обезвожен до требуемого содержания воды, после чего полученный обезвоженный продукт может быть дополнительно пластицирован, будучи одновременно высушен до желаемого уровня влажности (например, приблизительно от 0,5 до 10%, например, приблизительно от 0,5 35 до 1%, приблизительно от 1 до 3%, приблизительно от 3 до 5% или приблизительно от 5 до 10%, предпочтительно ниже 1%, причем все % масс. в пересчете на общую массу продукта). Механическая энергия, передаваемая материалу, может обеспечить улучшение свойств каучука. Например, обезвоженный продукт может быть механически переработан с помощью одного или нескольких устройств из числа смесителя 40 непрерывного действия, закрытого резиносмесителя, двухшнекового экструдера, одношнекового экструдера или вальцовой мельницы. Такая необязательная стадия смешения может обладать способностью пластицировать смесь, и/или создавать площадь поверхности или открывать поверхность, что может способствовать удалению воды (по меньшей мере, части ее), которая может присутствовать в смеси. Подходящие 45 устройства для пластикации хорошо известны и коммерчески доступны, в том числе, например, смеситель непрерывного действия Unimix и машина mBX (Mixing, Venting, eXtruding - смешение, вентилирование, экструдирование) от компании Farrel Corporation of Ansonia, CT, USA, удлиненный смеситель непрерывного действия от компании Pomini

Inc., смеситель непрерывного действия Romini, двухвинтовые экструдеры с вращающимися в одном направлении взаимозацепляющимися шнеками, двухвинтовые экструдеры с вращающимися в противоположных направлениях, не находящимися в зацеплении шнеками, смесители Бенбери, смесители Брабендера, закрытые резиносмесители с взаимозацепляющимися роторами, закрытые резиносмесители для 5 пластикации, компаундирующий экструдер непрерывного действия, двухосный пластификатор-экструдер, производимый компанией Kobe Steel, Ltd., и смеситель непрерывного действия Kobe. Альтернативное пластицирующее оборудование известно специалистам в данной области техники и может быть использовано.

10 [0090] Пока обезвоженный продукт перерабатывают в требуемом оборудовании, оборудование передает энергию материалу. Не привязываясь к какой-либо конкретной теории, полагают, что трение, возникающее при проведении механической пластикации, приводит к нагреванию обезвоженного продукта. Некоторая часть от этого тепла 15 расходуется на нагревание и испарение влаги в обезвоженном продукте. Часть воды также может быть удалена за счет отжима материала одновременно с нагреванием. Температура должна быть достаточно высокой, чтобы быстро испарить воду в поток, который высвобождают в атмосферу и/или удаляют из оборудования, но не настолько 20 высокой, чтобы чрезмерно вулканизировать каучук. Обезвоженный продукт может достигать температуры приблизительно от 130 до 180°C, например, приблизительно от 140 до 160°C, особенно когда связующий агент добавляют перед проведением или 25 при проведении пластикации. Связующий агент может включать небольшое количество серы, и температура должна поддерживаться на достаточно низком уровне, чтобы предотвратить поперечное сшивание каучука во время пластикации.

[0091] В качестве возможного варианта добавки могут смешаны с обезвоженным 30 продуктом в механическом смесителе. Говоря точнее, в механический смеситель могут быть добавлены такие добавки, как наполнитель (который может быть тем же самым или может отличаться от наполнителя, используемого в смесителе; типичные наполнители включают диоксид кремния, углеродную сажу и/или оксид цинка), другие 35 эластомеры, другая или дополнительная маточная смесь, антиоксиданты, связующие агенты, пластификаторы, технологические добавки (например, стеариновая кислота, которая также может быть использована в качестве вулканизирующего средства, жидкие полимеры, масла, воски и т.п.), смолы, антипирены, масла для наполнения и/ 40 или смазывающие вещества, а также смеси любых из них. Дополнительные эластомеры могут быть объединены с обезвоженным продуктом с получением эластомерных смесей. Подходящие эластомеры включают любые из эластомеров в форме латекса в процессе 45 смешения, описанного выше, и эластомеры типа EPDM, который не доступен в форме латекса, и могут представлять собой тот же самый эластомер или могут отличаться от эластомера в содержащем диоксид кремния эластомерном композите. Типичные эластомеры включают, но без ограничения, каучуки, полимеры (например, 50 гомополимеры, сополимеры и/или терполимеры) 1,3-бутадиена, стирола, изопрена, изобутилена, 2,3-диалкил-1,3-бутадиена, где алкил может представлять собой метил, этил, пропил и т.д., арилонитрила, этилена, пропилена и т.п. Способы производства смесей из маточных смесей описаны в принадлежащих одному заявителю патентах США №№ 7105595, 6365663 и 6075084 и в публикации PCT WO 2014/189826.

45 Антиоксидант (пример ингибитора деструкции) может представлять собой антиоксидант аминного типа, антиоксидант фенольного типа, антиоксидант имидазольного типа, металлическую соль карбамата, п-фенилендиамин(ы) и/или дигидротриметилхинолин (ы), полимеризованный хининовый антиоксидант, и/или воск, и/или другие

антиоксиданты, используемые в рецептурах эластомеров. Конкретные примеры включают, но без ограничения, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин (6-PPD, например, ANTIGENE 6C, доступный от компании Sumitomo Chemical Co., Ltd., и NOCLAC 6C, доступный от компании Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), «Ozonon» 6C от компании Seiko Chemical Co., Ltd., полимеризованный 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин (TMQ, например, Agerite Resin D, доступный от компании R.T. Vanderbilt), 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (доступный как Vanox PC от компании Vanderbilt Chemicals LLC), бутилгидрокситолуол (BHT) и бутилгидроксанизол (БНА) и т.п. Другие типичные антиоксиданты могут представлять собой, например, дифенил-п-фенилендиамин и другие, такие как, например, антиоксиданты, описанные в публикации «The Vanderbilt Rubber Handbook» (1978), pp. 344-346.

[0092] Связующий агент может представлять собой или включать один или несколько силановых связующих агентов, один или несколько цирконатных связующих агентов, один или несколько титанатных связующих агентов, один или несколько содержащих нитрогруппу связующих агентов, или любую их комбинацию. Связующий агент может представлять собой или включать бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфат (например, Si 69 от компании Evonik Industries; Struktol SCA98 от компании Struktol Company), бис(3-триэтоксисилилпропил)дисульфат (например, Si 75 и Si 266 от компании Evonik Industries; Struktol SCA985 от компании Struktol Company), 3-тиоцианатопропилтриэтоксисилан (например, Si 264 от компании Evonik Industries), гамма-меркаптопропил-триметоксисилан (например, VP Si 163 от компании Evonik Industries; Struktol SCA989 от компании Struktol Company), гамма-меркаптопропилтриэтоксисилан (например, VP Si 263 от компании Evonik Industries), динеоалканолатоди(3-меркапто)-пропионато-О-цирконий, N,N'-бис(2-метил-2-нитропропил)-1,6-диаминогексан, S-(3-(триэтоксисилил)пропил)октантиоат (например, связующий агент NXT от компании Momentive, Friendly, WV), и/или связующие агенты, которые химически подобны или которые имеют одну или больше таких же химических групп. Дополнительные конкретные примеры связующих агентов, по торговым наименованиям, включают, но без ограничения, VP Si 363 от компании Evonik Industries. Следует принимать во внимание, что любая комбинация эластомеров, добавок и дополнительной маточной смеси может быть добавлена к обезвоженному продукту, например, в компаундере.

[0093] В качестве возможного варианта обезвоженный продукт может быть пластицирован с использованием закрытого резиносмесителя, такого как смеситель Бенбери или Брабендера. Обезвоженный продукт вначале может быть доведен до содержания влаги приблизительно от 3 до 40% масс., например, приблизительно от 5 до 20% масс. или приблизительно от 20 до 30% масс. Влагосодержание может быть достигнуто путем обезвоживания до желаемого уровня или путем обезвоживания крошки обезвоженного продукта до промежуточного влагосодержания в качестве первого этапа, а затем дополнительным снижением влагосодержания за счет нагревания полученного обезвоженного продукта или за счет позволения воде испаряться из обезвоженного продукта при комнатной температуре, или с помощью других способов, известных специалистам в данной области техники. Обезвоженный продукт затем может быть пластицирован в закрытом резиносмесителе пока не будут достигнуты желаемый уровень влажности или желаемое потребление механической энергии. Обезвоженный продукт может быть пластицирован вплоть до достижения заранее заданной температуры, может быть охлажден и затем помещен назад в закрытый резиносмеситель один или несколько раз, чтобы передать материалу дополнительную энергию. Примеры



температур включают температуры приблизительно от 140 до 180°C, например, приблизительно от 145 до 160°C или приблизительно от 150 до 155°C. Обезвоженный продукт может быть раскатан в лист в валковой мельнице после каждой пластикации в закрытом резиносмесителе. При другом подходе или в дополнение к этому

5 обезвоженный продукт, который был пластицирован в смесителе Бенбери или Брабендера, может быть дополнительно пластицирован на открытых вальцах.

[0094] В качестве возможного варианта пластицированный продукт может быть дополнительно переработан на открытых вальцах. Пластицированный продукт может быть выгружен из компаундера непрерывного действия в виде длинного отрезка

10 экструдата и может быть нарезан на более мелкие отрезки перед поступлением в открытые вальцы. Пластицированный продукт необязательно может быть подан в открытые вальцы конвейером. Конвейер может представлять собой конвейерную ленту, трубопровод, трубу или другие подходящие средства для транспортировки пластицированного продукта из компаундера непрерывного действия к открытым

15 вальцам. Открытые вальцы могут включать парноработающие вальцы, которые необязательно могут быть нагреты или охлаждены, чтобы обеспечить улучшенную работу открытых вальцов. Другие рабочие параметры открытых вальцов могут включать воздушный зазор между вальцами, высоту отвала, то есть, запас материала в зазоре между и поверх вальцов, и скорость каждого вальца. Скорость каждого вальца

20 и температуру рабочей среды, используемой для охлаждения каждого вальца, можно контролировать независимо для каждого вальца. Воздушный зазор может составлять приблизительно от 3 до 10 мм или приблизительно от 6 до 8 мм. Скорость вращения вальцов может составлять приблизительно от 15 до 70 об/мин, и вальцы могут крутиться в направлении друг к другу относительно впускной стороны мельницы. Коэффициент

25 трения, отношение скорости принимающего вальца, например, вальца, на котором собирается пластицированный продукт, к скорости подающего вальца может составлять приблизительно от 0,9 до 1,1. Рабочая среда, используемая для охлаждения вальцов, может иметь температуру приблизительно от 35 до 90°C, например, приблизительно от 45 до 60°C, приблизительно от 55 до 75°C или приблизительно от 70 до 80°C. Помимо

30 регулирования работы открытых вальцов с целью придания пластицированному продукту желаемого уровня пластикации и высушивания также желательно, чтобы производимый открытыми вальцами продукт мог собираться на принимающем вальце в виде гладкого листа. Не привязываясь к какой-либо конкретной теории, полагают, что температуры более холодного вальца способствуют достижению этой цели.

35 Открытые вальцы могут понижать температуру пластицированного продукта по примерным подсчетам приблизительно до 110-140°C. Время пребывания пластицированного продукта в мельнице может быть определено отчасти по скорости вальцов, воздушному зазору и желаемых степени пластикации и сушки и может составлять приблизительно от 10 до 20 мин для материала, который уже был

40 пластицирован, например, в двухвинтовом смесителе непрерывного действия.

[0095] Специалисту в данной области техники будет понятно, что различные комбинации устройств могут быть применены для пластикации и высушивания до твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, производимой в соответствии с различными вариантами осуществления. В зависимости от того, какое

45 устройство используют, может быть желательно, чтобы оно работало при других условиях, чем описанные выше условия, чтобы придать материалу меняющиеся степени воздействия и высушивания. Кроме того, может быть желательно использовать больше чем один конкретный тип устройства, например, открытые вальцы или закрытый

резиносмеситель последовательно, или пропускать пластицированный продукт через данное устройство больше одного раза. Например, пластицированный продукт может быть пропущен через открытые вальцы два, или три, или больше раз, или пропущен через два, или три, или больше открытых вальцов, расположенных последовательно.

5 В последнем случае может быть желательно, чтобы открытые вальцы работали при разных рабочих условиях, таких как, скорость, температура, другое (например, более высокое) потребление энергии и т.д. Пластицированный продукт может быть пропущен через одни, два или три открытые вальцы после того, как он был пластицирован в закрытом резиносмесителе.

10 [0096] Вулканизируемый эластомерный композит может быть использован для производства продукта, содержащего эластомер или каучук. В качестве возможного варианта эластомерный композит может быть использован или произведен для применения в различных частях шины, например, в покрышках, протекторах шин, боковинах шин, обрешиненной проволоке для шин и прокладочной резине для  
15 восстановленных шин. С другой стороны, или в дополнение к этому эластомерный композит может быть использован или произведен для использования в шлангах, герметизирующих материалах, уплотнителях, противовибрационных изделиях, гусеничных лентах, накладках гусеничных лент для оборудования на гусеничном ходу, такого как бульдозеры и др.; опорах двигателей, сейсмических стабилизаторах, в горно-  
20 шахтном оборудовании, таком как грохоты; в облицовках горного оборудования, конвейерных лентах, обкладках желобов, облицовках шламонасосов, в компонентах буровых насосов, таких как крыльчатки, седла клапанов, корпуса клапанов, ступицы поршней, штанги поршней, плунжеры; в крыльчатках для различных областей применения, таких как крыльчатки для перемешивания шламов и для шламонасосов,  
25 в обкладках шаровых мельниц, циклонах и гидроциклонах, в компенсаторах теплового расширения; в судовом оборудовании, таком как облицовки насосов (например, землечерпальных насосов и насосов забортных двигателей), в шлангах (например, шлангах для землечерпальных работ и шлангах забортных двигателей) и в другом судовом оборудовании; в уплотнениях валов при применении в судостроительной,  
30 нефтепромышленной, аэрокосмической областях и других областях, в пропеллерных валах, облицовках трубной проводки для транспортировки, например, нефтеносных песков и/или битуминозных песков, и в случае других областей применения, где необходимы устойчивость к истиранию и/или улучшенные динамические характеристики. После вулканизации вулканизированный эластомерный композит может быть  
35 использован в роллерах, кулачковых шайбах, валах, трубах, вкладышах с нарезкой для транспортных средств или в других областях применения, где необходимы устойчивость к истиранию и/или улучшенные динамические характеристики.

[0097] Традиционные методики компаундирования могут быть использованы для объединения вулканизирующих агентов и других добавок, известных в данной области  
40 техники, включая рассмотренные выше добавки применительно к обезвоженному продукту, с вулканизируемым эластомерным композитом в зависимости от предполагаемого применения. В соответствии с таким компаундированием материал остается вулканизируемым до тех пор, пока или сера, или другой сшивающий агент, введенные в эластомерный композит, не сформируют необходимую степень поперечной  
45 сшивки внутри материала, например, при нагревании до подходящей температуры, например, до температуры 105°C, в течение необходимого времени, например, времени до достижения 90%-ной вулканизации, которую измеряют с помощью обычного резинового реометра. Предпочтительно, эластомерный композит достигает индекса

набухания приблизительно от 1,80 до 2,20 во время вулканизации, например, приблизительно от 1,90 до 2,10 или приблизительно от 1,95 до 2,05. Специалисту в данной области техники будет понятно, что индекс набухания может быть скорректирован за счет выбора ускорителя, количества ускорителя и серы, времени вулканизации и соотношения ускорителя и серы. Соотношение ускорителя и серы также влияет на типы поперечных связей, присутствующих в каучуке. Подходящие ускорители вместе с данными по кинетике реакций описаны в публикациях «Vanderbilt Rubber Handbook», опубликованной RT Vanderbilt Company, Inc. (14<sup>th</sup> ed, 2010), и «Bayer Manual for the Rubber Industry», Bender et al., Bayer AG, 1993.

[0098] Настоящее изобретение также относится к вулканизируемому или вулканизированному эластомерному композиту, полученному с помощью одного или нескольких способов, описанных в настоящем изобретении.

[0099] Если не указано конкретно, все относительные пропорции материалов, приведенные в документе в процентах, являются массовыми процентами.

[0100] Настоящее изобретение будет дополнительно пояснено с помощью приведенных ниже примеров, которые, как подразумевают, являются по своей природе только иллюстративными.

### ПРИМЕРЫ

[0101] В этих примерах «млечный сок» представляет собой млечный сок (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia), имеющий содержание сухого каучука приблизительно 30% масс. «Латексный концентрат» представляет собой латексный концентрат (высокоаммонийный сорт от компании Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia или от компании Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio), разбавленный приблизительно на 50% до содержания сухого каучука приблизительно 30% масс. с использованием чистой воды или воды с аммиаком в количестве от 0,6 до 0,7% масс. Если не указано иное, «диоксид кремния» представляет собой осажденный диоксид кремния ZEOSIL® Z1165 MP от компании Solvay USA Inc., Cranbury, NJ (ранее называвшейся Rhodia).

[0102] **Термогравиметрический анализ.** Фактические уровни загрузки диоксида кремния определяют с помощью термогравиметрического анализа (ТГА (TGA)), следуя методу ISO 6231.

[0103] **Содержание воды в продукте.** Испытуемый материал нарезают на кусочки мм-размера и для проведения измерений загружают на рычажные весы, проградуированные в процентах влажности (например, модель MB35 и модель MB45; Ohaus Corporation, Parsippany NJ). Содержание воды определяют при 130°C в течение от 20 до 30 мин до достижения испытываемым образцом постоянной массы.

[0104] **Дзета-потенциал густой суспензии.** В этих примерах измеряют дзета-потенциал густых суспензий микрочастиц с использованием ZetaProbe Analyzer™ от компании Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Florida USA. С помощью многочастотной электроакустической технологии зонд ZetaProbe замеряет дзета-потенциал напрямую при концентрациях частиц вплоть до 60% об. Прибор вначале калибруют с использованием калибровочной жидкости KSiW, поставляемой компанией Colloidal Dynamics (2,5 мСм/см). Затем образец (40 г) помещают в тefлоновую чашку на 30 мл (Part #A80031) с магнитной мешалкой, и чашку устанавливают на перемешивающее основание (Part #A80051) при скорости перемешивания 250 об/мин. Измерения проводят с использованием погружаемого зонда 173 в одноточечном режиме с 5-ти точечным проходом при температуре окружающей среды (примерно 25°C). Данные анализируют с использованием ZP версии программного обеспечения 2.14c Polar™, предоставляемого компанией Colloidal Dynamics. Величины дзета-потенциала могут быть отрицательными

или положительными в зависимости от полярности заряда на частицах. «Значение» дзета-потенциала относится к абсолютному значению (например, значение дзета-потенциала -35 мВ означает более высокое значение, чем дзета-потенциал -20 мВ). Значение дзета-потенциала отражает степень электростатического отталкивания между

5 одинаково заряженными частицами в дисперсии. Чем выше значение дзета-потенциала, тем более стабильны частицы в дисперсии. Измерения дзета-потенциала проводят на густых суспензиях дисперсного диоксида кремния, как описано ниже.

[0105] Сухой диоксид кремния взвешивают и объединяют с деионизированной водой с использованием бачка объемом 5 галлонов (18,9 л) и высокоскоростного

10 вертикального лабораторного смесителя с бандажированной лопастью (Silverson Model AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; работающего при 5200-5400 об/мин в течение от 30 до 45 мин). Как только диоксид кремния будет грубо диспергирован в воде и может быть подан насосом, густую суспензию диоксида кремния переносят с помощью перистальтического насоса (система Masterflex 7592-20 - привод и регулятор,

15 насосная насадка 77601-10, с использованием трубной проводки I/P 73; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) в смесительный контур со встроенным смесителем типа ротор-статор с высоким сдвиговым усилием (Silverson Model 150LB, расположенным после перистальтического насоса, работающим при 60 Гц) в сборную емкость (сосуд объемом 30 галлонов (113,6 л) с выходным отверстием в выпуклом дне) и измельчают, чтобы

20 дополнительно разрушить агломераты диоксида кремния и любые оставшиеся гранулы диоксида кремния. Густую суспензию в сборной емкости затем заставляют циркулировать при расходе 2 л/мин с использованием того же самого перистальтического насоса через смесительный контур в течение времени, достаточного для оборота, по меньшей мере, 5-7 раз всего объема густой суспензии (>45 мин), чтобы

25 гарантировать, что любые агломераты диоксида кремния были соответствующим образом измельчены и распределены. Вертикальную мешалку (Ika Eurostar с регулированием мощности по вязкости visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) с якорной лопастью с низким сдвиговым усилием, вращающейся приблизительно при 60 об/мин, используют в сборной емкости, чтобы предотвратить гелеобразование или

30 седиментацию частиц диоксида кремния. Кислоту (муравьиную кислоту или уксусную кислоту, химически чистые от компании Sigma Aldrich, St. Louis, MO) или соль (нитрат кальция, хлорид кальция, ацетат кальция или сульфат алюминия, химически чистые от компании Sigma Aldrich, St. Louis, MO) добавляют к густой суспензии в сборной емкости после измельчения. Количество диоксида кремния в густой суспензии и тип и

35 концентрация кислоты или соли указаны в приведенных ниже конкретных примерах.

[0106] **Иллюстративный способ А.** Когда указано в приведенных ниже примерах, способ проводят с использованием иллюстративного способа А. В способе А сухой осажденный диоксид кремния и воду (водопроводная вода, профильтрованная для

удаления материала в форме микрочастиц) дозируют, объединяют и затем измельчают

40 в роторно-статорной мельнице с получением густой суспензии диоксида кремния, и густую суспензию диоксида кремния дополнительно измельчают в питающей емкости с использованием мешалки и другой роторно-статорной мельницы. Густую суспензию диоксида кремния затем переносят в сборную емкость, оборудованную двумя мешалками. Густую суспензию диоксида кремния снова заставляют циркулировать из

45 сборной емкости через гомогенизатор и назад в сборную емкость. Раствор кислоты (муравьиная кислота или уксусная кислота технического сорта, полученные от компании Kong Long Huat Chemicals, Malaysia) или соль (нитрат кальция, технического сорта, полученный от компании Mey Chern Chemicals, Malaysia) затем подают насосом в

сборную емкость. Густую суспензию в сборной емкости поддерживают в диспергированной форме за счет перемешивания и необязательно с помощью рециркуляционной петли. Через соответствующий период густую суспензию диоксида кремния подают в ограниченную реакционную зону (13), такую как реакционная зона, показанная на ФИГ. 1а, с помощью гомогенизатора. Концентрация диоксида кремния в густой суспензии и концентрация кислоты или нитрата кальция указаны в ниже в конкретных примерах.

[0107] Латекс прокачивают с помощью перистальтического насоса (при давлении меньше чем приблизительно 40 фунт/кв.дм (0,28 МПа) через второе впускное отверстие (11) в реакционную зону (13). Расход латекса регулируют приблизительно между 300 и 1600 (кг латекса)/час для получения желаемых производительности и уровней загрузки диоксида кремния в конечном продукте. Гомогенизированную густую суспензию, содержащую кислоту или соль, или комбинацию кислоты и соли, подают насосом под давлением от гомогенизатора к насадке (внутренний диаметр (ВД) 0,060-0,130 дюйм (0,15-0,33 см)) (3а), представленной первым входным отверстием (3), показанным на ФИГ. 1(а), так что густую суспензию вводят в реакционную зону в виде высокоскоростной струи. При контакте с латексом в реакционной зоне струя густой суспензии диоксида кремния, протекающая со скоростью от 25 до 120 м/сек, увлекает латекс, протекающий со скоростью от 1 до 11 м/сек. В примерах, в которых успешно производят эластомерный композит в соответствии с вариантами осуществления изобретения, ударное действие густой суспензии диоксида кремния на латекс вызывает тщательное перемешивание частиц диоксида кремния с каучуковыми частицами латекса, и каучук коагулирует, преобразуя густую суспензию диоксида кремния и латекс в материал, состоящий из твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, содержащей от 40 до 95% масс. воды в пересчете на общую массу материала, захваченную внутрь материала. Выполняют корректировки расхода густой суспензии диоксида кремния (500-1800 кг/час) или расхода латекса (300-1800 кг/час), или обоих, чтобы модифицировать соотношения диоксида кремния к каучуку (например, 15-180 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука) в конечном продукте, и чтобы обеспечить желаемую производительность. Производительность (по сухому материалу) составляет 200-800 кг/час. Конкретное содержание диоксида кремния (по данным ТГА) в каучуке после обезвоживания и сушки материала перечислены ниже в примерах.

[0108] **Способ А: Обезвоживание.** Материал выгружают из реакционной зоны при атмосферном давлении при расходе от 200 до 800 кг/час (сухая масса) в экструдер-водоотделитель (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH). Экструдер (ВД 8,5 дюйма (21,59 см)) оборудован матричным диском с различными конфигурациями головок матричных отверстий и работает при обычной окружной скорости ротора от 90 до 123 об/мин, давлении матричного диска 400-1300 фунт/кв.дм (2,76-8,96 МПа) и мощности от 80 до 125 кВт. В экструдере содержащий диоксид кремния каучук сдавливают, а воду, отжатую из содержащего диоксида кремния каучука, выталкивают через цилиндр с прорезями экструдера. Обезвоженный продукт, обычно содержащий 15-60% масс. воды, получают при выпускном отверстии экструдера.

[0109] **Способ А: Сушка и охлаждение.** Там, где указано, обезвоженный продукт выпускают в компаундер непрерывного действия (смеситель непрерывного действия - Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT; с роторами #7 и 15), где его сушат, пластицируют и смешивают с 1-2 масс.ч. антиоксиданта на 100 масс.ч. каучука (например, 6PPD от компании Flexsys, St. Louis, MO) и необязательно с силановым

связующим агентом (например, с силианом NXT, полученным от компании Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8% масс. силиана в пересчете на массу диоксида кремния). Температуру водяной рубашки смесителя FCM устанавливают при 100°C, а температура FCM отверстия для выпуска продукции составляет от 140 до 180°C.

5 Влагосодержание пластицированного, обезвоженного эластомерного композита, выходящего из FCM, составляет приблизительно от 1 до 5% масс. Продукт дополнительно пластицируют и охлаждают на открытых вальцах. Каучуковый лист эластомерного композита сразу же срезают с открытых вальцов, сворачивают в рулон и охлаждают на воздухе.

10 [0110] **Иллюстративный способ В.** Если указано в приведенных ниже примерах, иллюстративный способ проводят с использованием иллюстративного способа В. В способе В сухой диоксид кремния взвешивают и объединяют с деионизированной водой с использованием бачка объемом 5 галлонов (18,9 л) и высокоскоростного вертикального лабораторного смесителя с бандажированной лопастью (Silverston Model  
15 AX3, Silverston Machines, Inc., East Longmeadow, MA; работающего при 5200-5400 об/мин в течение 30-45 мин). Как только диоксид кремния будет грубо диспергирован в воде и может быть подан насосом, густую суспензию диоксида кремния переносят с помощью перистальтического насоса (система Masterflex 7592-20, привод и регулятор, насосная насадка 77601-10, с использованием трубной проводки I/P 73; Cole-Palmer, Vernon Hills,  
20 IL) в смесительный контур со встроенным смесителем типа ротор-статор с высоким сдвиговым усилием (Silverston Model 150LB, расположенным после перистальтического насоса, работающим при 60 Гц) в сборную емкость (сосуд объемом 30 галлонов (113,6 л) с выходным отверстием в выпуклом дне) и измельчают, чтобы дополнительно разрушить агломераты диоксида кремния и любые оставшиеся гранулы. Густую  
25 суспензию в сборной емкости затем заставляют циркулировать при расходе 2 л/мин через смесительный контур в течение времени, достаточного для оборота, по меньшей мере, 5-7 раз всего объема густой суспензии (>45 мин), чтобы гарантировать, что любые агломераты диоксида кремния были соответствующим образом измельчены и диспергированы. Вертикальную мешалку (Ika Eurostar с регулированием мощности по  
30 вязкости visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) с якорной лопастью с низким сдвиговым усилием, вращающейся приблизительно при 60 об/мин, используют в сборной емкости, чтобы предотвратить гелеобразование или седиментацию частиц диоксида кремния. Кислоту (муравьиную кислоту или уксусную кислоту, химически чистые от  
35 компании Sigma Aldrich, St. Louis, MO) или соль (нитрат кальция, хлорид кальция, ацетат кальция или сульфат алюминия, химически чистые от компании Sigma Aldrich, St. Louis, MO) добавляют к густой суспензии в сборной емкости после измельчения. Количество диоксида кремния в густой суспензии, тип и концентрация кислоты или соли указаны ниже в таблице 5 для конкретных примеров.

[111] Латекс подают с использованием перистальтического насоса (система Masterflex  
40 7592-20, привод и регулятор, насосная насадка 77601-10, с использованием трубной проводки I/P 73; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) через второе впускное отверстие (11) и в реакционную зону (13), конфигурированную аналогично реакционной зоне, показанной на ФИГ. 1(b). Расход латекса регулируют приблизительно от 25 до 250 кг/час, чтобы модифицировать соотношения диоксида кремния к каучуку в эластомерных композитах.

45 [0112] Когда диоксид кремния хорошо диспергирован в воде, густую суспензию подают насосом из сборной емкости через мембранный дозирующий насос (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) и через демпфер пульсаций (чтобы понизить колебания давления из-за действия диафрагмы) в реакционную зону или сборную

емкость посредством Т-образного соединителя петли рециркуляции. Направление густой суспензии контролируют с помощью двух пневматических шаровых клапанов, причем один направляет густую суспензию в реакционную зону и другой направляет густую суспензию в сборную емкость. Когда густая суспензия диоксида кремния готова для смешения с латексом, в линии, питающей первое впускное отверстие (3) в реакционную зону, повышают давление до 100-150 фунт/кв.дм (0,69-1,03 МПа), закрыв оба клапана. Шаровой клапан, направляющий густую суспензию в реакционную зону, затем открывают и находящуюся под давлением густую суспензию диоксида кремния подают к насадке (ВД от 0,020 до 0,070 дюйм (0,05-0,18 см) (3а), показанную на ФИГ. 1(b), при начальном давлении от 100 до 150 фунт/кв.дм (0,69-1,03 МПа), так что густую суспензию вводят в реакционную зону в виде высокоскоростной струи. При контакте с латексом в реакционной зоне струя густой суспензии диоксида кремния, текущая со скоростью от 15 до 80 м/сек, захватывает латекс, текущий со скоростью от 0,4 до 5 м/сек. В примерах, в которых успешно производят эластомерный композит в соответствии с вариантами осуществления изобретения, ударное воздействие суспензии диоксида кремния на латекс приводит к тщательному смешению частиц диоксида кремния с каучуковыми частицами латекса, и каучук коагулирует, превращая густую суспензию диоксида кремния и латекс в эластомерный композит, содержащий частицы диоксида кремния и от 40 до 95% масс. воды, захваченных внутри твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы. Выполняют корректировки расхода густой суспензии диоксида кремния (от 40 до 80 кг/час) или расхода латекса (от 25 до 300 кг латекса/час), или обоих, чтобы изменить соотношения диоксида кремния к латексу (например, от 15 до 180 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука) в конечном продукте и получить желаемую постоянную производительность (от 30 до 200 кг/час в пересчете на сухой материал). Конкретные соотношения содержания диоксида кремния к содержанию каучуку (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) после обезвоживания и сушки перечислены ниже в примерах.

**[0113] Способ В: Обезвоживание**

[0114] Материал, выгруженный из реакционной зоны, извлекают и помещают между двумя алюминиевыми пластинами внутри поддона-ловушки. «Сэндвичевую структуру» затем вставляют между двумя плитами гидравлического пресса. Под давлением 2500 фунт/кв.дм (17,24 МПа), оказываемым на алюминиевые пластины, отжимают воду, захваченную внутри каучукового продукта. При необходимости отжатый материал складывают несколько раз в более мелкие куски и процесс отжима повторяют с использованием гидравлического пресса до тех пор, пока содержание воды в каучуковом продукте не будет ниже 40% масс.

[0115] **Способ В: Сушка и охлаждение.** Обезвоженный продукт помещают в смеситель Брабендера (300 см<sup>3</sup>) для сушки и пластикации, чтобы получить пластицированный, обезвоженный эластомерный композит. Обезвоженный в достаточной степени материал загружают в смеситель, покрывая роторы. Начальную температуру смесителя устанавливают на 100°C, а окружная скорость ротора, как правило, составляет 60 об/мин. Воду, оставшуюся в обезвоженном продукте, превращают в пар и упаривают из смесителя во время процесса перемешивания. Как только материал в смесителе увеличиться в объеме в результате упаривания, при необходимости удаляют любой перетекающий через край материал. Любой или оба из силанового связующего агента (силан NXT, полученный от компании Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8% масс. силана в пересчете на массу диоксида кремния) и/или антиоксиданта (6-PPD, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*p*-фенилен-диамин, Flexsys, St. Louis, MO)

необязательно добавляют в смеситель, когда температура смесителя находится выше 140°C. Когда температура смесителя достигает 160°C, материал внутри смесителя выдерживают при температуре от 160 до 170°C за счет изменения окружной скорости ротора в течение 2 мин перед тем, как выгрузить материал. Пластицированный, обезвоженный эластомерный композит затем обрабатывают на открытых вальцах. Влагосодержание материала, отобранного из мельницы, как правило, ниже 2% масс.

#### [0116] Приготовление каучуковых компаундов

[0117] Высушенный эластомерный композит, полученный с помощью любого из способов, рассмотренных выше, компаундируют в соответствии с рецептурой в таблице А и методикой, изложенной в таблице В. В случае кремнийоксидных эластомерных композитов, в которых или силан или антиоксидант добавлены во время сушки, композиция конечного компаунда является такой, как указано в таблице А. Количество силанового связующего агента и/или антиоксиданта, добавляемых при компаундировании, корректируют соответствующим образом.

Таблица А

Ингредиент	масс.ч. на 100 масс.ч. каучука
НК в композите	100
Диоксид кремния в композите	Как указано
6PPD* (антиоксидант)	2,0
Силан (силан NXT**)	0,08 x (масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука)
ZnO	4
Стеариновая кислота	2
DPG***	1,5
Cure Rite® BBTS****	1,5
Сера	1,5

\* N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-л-фенилендиамин (Flexsys, St. Louis, MO)

\*\* Основной активный компонент: S-(3-(триэтоксисилил)-пропил)октантиоат (Momenive, Friendly, WV)

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

\*\*\*\* N-трет-Бутилбензотиазол-2-сульфенамид (Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH)

НК (NR)=натуральный каучук

Таблица В

	Время (мин)	Операция
Стадия 1		Смеситель Брабендера (300 см <sup>3</sup> ), коэффициент заполнения 65%, 60 об/мин, 100°C
	0	Добавить композит каучук-(диоксид кремния)
	1	Добавить силановый связующий агент, при необходимости
		Выдержать 2 мин, начиная при 150°C
	2	Перемешать с ускорением и добавить 6PPD, перемешивать еще 1 мин при 150°C
	3	Перемешать с ускорением
		Выгрузить, 160°C
		Пропустить через вальцовую мельницу 6 раз
Стадия 2		Смеситель Брабендера (300 см <sup>3</sup> ), коэффициент заполнения 63%, 60 об/мин, 100°C
	0	Добавить компаунд стадии 1
	1	Добавить оксид цинка и стеариновую кислоту
	2	Перемешать с ускорением
	4	Выгрузить, 150°C
		Пропустить через вальцовую мельницу 6 раз
Стадия 3		Смеситель Брабендера (300 см <sup>3</sup> ), коэффициент заполнения 63%, 60 об/мин, 100°C
	0	Добавить компаунд стадии 2, серу и ускорители



	0,5	Перемешать с ускорением
	1	Выгрузить
		Вальцовая мельница в течение одной минуты с соответствующим набором вальцов. Снять и провести 6 конечных вальцеваний. Раскатать в лист требуемой толщины.

[0118] Вулканизацию проводят в нагретом прессе, установленном при 150°C, в течение времени, определяемом с помощью обычного резинового реометра (то есть, T90+10% от T90, где T90 представляет собой время для достижения 90%-ной вулканизации).

#### [0119] Свойства компаундов каучук/(диоксид кремния)

[0120] Относительное удлинение при разрыве твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы определяют путем растягивания вручную материала, который извлекают из реакционной зоны, относительно шкалы измерения длины до тех пор, пока он не разрушится. Свойства при растяжении вулканизированных образцов (T300 и T100, относительное удлинение при разрыве, прочность при растяжении) измеряют в соответствии со стандартом ASTM D-412. Значение tan delta при 60° определяют с использованием развертки динамической деформации при кручении между 0,01% и 60% при 10 Гц и при 60°C. Tan  $\delta_{\text{макс}}$  получают в виде максимального значения tan  $\delta$  60 в пределах такого интервала деформаций.

#### Сравнительный пример 1

[0121] Смешанные сухим способом кремнийоксидные эластомерные компаунды готовят с натуральным каучуком SMR 20 (Hokson Rubber) и диоксидом кремния Z1165 с использованием рецептуры в таблице А, в которой использован силан NXT, и в соответствии с протоколом компаундирования в таблице 1. Образцы вулканизуют, как описано выше. Механические свойства полученных вулканизатов перечислены в таблице 2.

Таблица 1

	Время (мин)	Операция
Стадия 1		Смеситель Брабендера (300 см <sup>3</sup> ), коэффициент заполнения 65%, 60 об/мин, 80°C
	0	Добавить НК
	0,5	Добавить диоксид кремния и силан (предварительно смешанные)
		Выдержать 2 мин при 160-170°C
		Добавить 6PPD и перемешивать еще 1 мин при 160-170°C
		Перемешать с ускорением, перемешивать еще 1 мин при 160-170°C
		Выгрузить
		Вальцовая мельница с использованием 6 конечных вальцеваний
Стадия 2		Смеситель Брабендера (300 см <sup>3</sup> ), коэффициент заполнения 63%, 60 об/мин, 80°C
	0	Добавить компаунд стадии 1
	0,5	Добавить оксид цинка и стеариновую кислоту
	1,5	Перемешать с ускорением, перемешивать еще 1 мин при 140-150°C
	4	Выгрузить
		Вальцовая мельница с использованием 6 конечных вальцеваний
Стадия 3		Смеситель Брабендера (300 см <sup>3</sup> ), коэффициент заполнения 60%, 60 об/мин, 60°C
	0	Добавить компаунд стадии 2, серу и ускорители
	0,5	Перемешать с ускорением
	1	Выгрузить
		Вальцовая мельница в течение одной минуты с соответствующим набором вальцов. Снять и провести 6 конечных вальцеваний. Раскатать в лист требуемой толщины.

Таблица 2

Номер приме- ра	Загрузка диоксида кремния (масс.ч. на 100 масс.ч. каучу-	T300/T100	Tan delta 60	Прочность при рас- тяжении (МПа)	Удлинение при разрыве (%) *Прочность при растяжении
--------------------	---	-----------	--------------	-------------------------------------	--

	ка)				(МПа)
C1	33	5,27	0,038	33	17560
C2	38	4,53	0,079	37	21963
C3	47	4,79	0,089	32	17807
C4	51	4,38	0,099	34	20340
C5	56	4,58	0,106	31	16717
C6	61	4,23	0,121	31	16663
C7	65	4,40	0,134	29	15077
C8	70	4,05	0,153	28	14858
C9	74	4,13	0,162	26	13517

## [0122] Пример 2

[0123] Густую суспензию диоксида кремния с 27,8% масс. диоксида кремния Zeosil® 1165 готовят, как описано выше в разделе, относящемся к методу испытания для определения дзета-потенциала густой суспензии. Затем густую суспензию разбавляют или деионизированной водой, или надосадочной жидкостью, полученной от ультрацентрифугирования 27,8%-ной (масс.) густой суспензии, чтобы получить серию густых суспензий диоксида кремния с разными концентрациями диоксида кремния. Измеряют дзета-потенциал разных густых суспензий диоксида кремния, чтобы выявить соотношение между концентрацией диоксида кремния в густой суспензии и дзета-потенциалом суспензии. Дзета-потенциал густой суспензии диоксида кремния, как показано в таблице 3А, судя по всему, зависит от концентрации диоксида кремния, когда густая суспензия диоксида кремния приготовлена с использованием деионизированной воды. Однако, как показано в таблице 3В, когда густую суспензию разбавляют надосадочной жидкостью, полученной при ультрацентрифугировании 27,8%-ной (масс.) суспензии, дзета-потенциал остается примерно одинаковым при разных концентрациях диоксида кремния.

### Таблица 3А

Дзета-потенциал густой суспензии диоксида кремния, приготовленной с использованием деионизированной воды

Концентрация диоксида кремния в суспензии (масс./масс.)	6%	10%	15%	20%	22%	25%
Дзета-потенциал (мВ)	-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

### Таблица 3В

Дзета-потенциал густой суспензии диоксида кремния, полученной разбавлением 27,8%-ной (масс.) суспензии диоксида кремния с использованием надосадочной жидкости 27,8%-ной (масс.) суспензии диоксида кремния

Концентрация диоксида кремния в суспензии (масс./масс.)	6%	22%
Дзета-потенциал (мВ)	-31,5	-31,4
pH	4,86	4,79

[0124] Эти результаты показывают, что повышение значения дзета-потенциала, когда такие густые суспензии диоксида кремния разбавляют деионизированной водой, обусловлено главным образом уменьшением ионной силы суспензии. Ионы в суспензии диоксида кремния, как полагают, берут начало от остаточных солей, присутствующих в диоксиде кремния из процесса производства частиц диоксида кремния. Высокое значение дзета-потенциала густых суспензий диоксида кремния (все свыше 30 мВ) указывает на то, что диоксид кремния в густой суспензии имеет высокую электростатическую стабильность.

**[0125] Пример 3**

[0126] Влияние добавления соли или кислоты в различных концентрациях к суспензиям диоксида кремния на дзета-потенциал таких суспензий представлено в таблице 4. Густые суспензии готовят в деионизированной воде описанным выше методом испытания для определения дзета-потенциала суспензии. Данные, обобщенные в таблице 4, иллюстрируют зависимость дзета-потенциала густых суспензий диоксида кремния и дестабилизированных густых суспензий диоксида кремния от концентрации диоксида кремния, концентрации соли и концентрации кислоты. Добавление соли или кислоты к густой суспензии диоксида кремния понижает значение дзета-потенциала, а, следовательно, и стабильность густой суспензии диоксида кремния. Как показано в таблице 4, дзета-потенциал зависит преимущественно от концентрации соли или кислоты в густой суспензии или дестабилизированной суспензии, но не от концентрации диоксида кремния.

**Таблица 4**

Дзета-потенциал суспензии и дестабилизированной суспензии диоксида кремния при различных концентрациях густой суспензии, концентрациях соли и концентрациях кислоты

Концентрация диоксида кремния в суспензии (% масс.)	[CaCl <sub>2</sub> ] (мМ)	[Уксусная кислота] (мМ)	[Муравьиная кислота] (мМ)	Дзета (мВ)	pH
22,0	0	0	0	-34,4	4,80
6,0	0	0	0	-45,0	НО
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	НО
22,0	155	0	0	-6,4	НО
6,0	4,6	0	0	-29,9	НО
6,0	10,4	0	0	-23,4	НО
6,0	27,6	0	0	-18,5	НО
6,0	46,4	0	0	-15,4	НО
6,0	140	0	0	-7,7	НО
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	НО
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

НО=не определено

[0127] Результаты, представленные в таблице 4, иллюстрируют зависимость дзета-потенциала густых суспензий диоксида кремния и дестабилизированных густых суспензий диоксида кремния от концентрации уксусной кислоты и концентрации диоксида кремния. Эти данные показывают, что величины дзета-потенциала больше зависят от концентрации кислоты, чем от концентрации диоксида кремния. Аналогичное соотношение между дзета-потенциалом и концентрацией кислоты и концентрацией диоксида кремния наблюдают в случае муравьиной кислоты. При данной концентрации муравьиная кислота понижает значение дзета-потенциала больше, чем уксусная кислота. Как показано в таблице 4, для понижения значения дзета-потенциала эффективна комбинация муравьиной кислоты и хлорида кальция. Результаты в таблице 4 показывают, что стабильность частиц диоксида кремния в густой суспензии может быть эффективно уменьшена за счет добавления дестабилизирующих агентов, таких как кислота или соль, или комбинация кислоты и соли. Аналогичные результаты наблюдают в случае нитрата кальция и ацетата кальция.

#### [0128] Пример 4

[0129] В этом примере показано важное значение дестабилизации дисперсии частиц диоксида кремния до введения в контакт дисперсии диоксида кремния с эластомерным латексом. Говоря точнее, проведено четыре опыта с использованием устройства для смешения (с) на ФИГ. 1, оборудованного тремя впускными отверстиями (3, 11, 14) для введения до трех рабочих жидкостей в ограниченную реакционную зону (13) так, чтобы одна рабочая жидкость оказывала ударное воздействие на другие рабочие жидкости под углом 90 градусов в виде высокоскоростной струи при скорости от 15 до 80 м/сек (см. ФИГ. 1(с)). В трех из четырех опытов диоксид кремния измельчают, как описано выше в способе В, и необязательно добавляют уксусную кислоту, как описано ниже в примерах от 4-А до 4-Д. Давление густой суспензии или дестабилизированной густой суспензии затем повышают до 100-150 фунт/кв.дм (0,69-1,03 МПа) и подают в ограниченную реакционную зону через впускное отверстие (3) при объемном расходе 60 литров в час (л/час) с тем, чтобы густую суспензию или дестабилизированную густую суспензию вводить в реакционную зону в виде высокоскоростной струи при 80 м/сек. Одновременно концентрат натурального каучукового латекса (латекс 60СХ12021, содержание сухого каучука 31% масс., от компании Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio, разбавлен деионизированной водой) вводят во второе впускное отверстие (11) с помощью перистальтического насоса при объемном расходе 106 л/час и при скорости 1,8 м/сек. Эти расходы подбирают и потоки регулируют так, чтобы получать готовый эластомерный композит, содержащий 50 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука (частей на сто массовых частей сухого каучука). Густую суспензию диоксида кремния или дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния и латекс смешивают путем объединения низкоскоростного потока латекса и высокоскоростной струи густой суспензии или дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния посредством захвата потока латекса в струю густой суспензии диоксида кремния или дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния в точке соударения. Производительность (по сухому материалу) устанавливают на 50 кг/час. Конкретные фактические соотношения диоксида кремния к каучуку в каучуковых композитах, произведенных с помощью данного способа, приведены ниже в примерах. Оценку с помощью ТГА проводят после сушки в соответствии с методом способа В.

#### [0130] Пример 4-А

[0131] Первая рабочая жидкость: Готовят 25%-ную (масс.) дестабилизированную

водную дисперсию диоксида кремния с 6,2% масс. (или 1,18 М) уксусной кислоты, как описано выше в способе В. Дзета-потенциал дестабилизированной суспензии равен -14 мВ, указывая на то, что суспензия существенно дестабилизирована кислотой.

Дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния непрерывно подают насосом под давлением в первое впускное отверстие (3).

[0132] Вторая рабочая жидкость: Эластомерный латекс направляют в реакционную зону через второе впускное отверстие (11).

[0133] Первая рабочая жидкость оказывает ударное воздействие на вторую рабочую жидкость в реакционной зоне.

[0134] Результаты: Инверсия жидкой в твердую фазу происходит в реакционной зоне, когда дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния и латекс тщательно смешивают путем увлечения низкоскоростного потока латекса высокоскоростной струей дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния. В процессе увлечения диоксид кремния равномерно распределяется в латексе и смесь коагулирует в твердую фазу, которая включает от 70 до 85% масс. воды. В результате поток твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в форме червя или в канатовидной форме получают у выпускного отверстия реакционной зоны (15).

Композит является эластичным и может быть растянут до 130% от его первоначальной длины без разрушения. Оценка с помощью ТГА высушенного продукта показывает, что эластомерный композит содержит 58 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука.

#### [0135] Пример 4-В

[0136] Первая рабочая жидкость: Готовят 25%-ную дестабилизированную водную дисперсию диоксида кремния с 6,2% масс. уксусной кислоты в соответствии с описанным выше способом В. Дзета-потенциал густой суспензии равен -14 мВ, указывая на то, что густая суспензия существенно дестабилизирована кислотой. Дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния непрерывно подают насосом под давлением в первое впускное отверстие (3).

[0137] Вторая рабочая жидкость: Эластомерный латекс поставляют в реакционную зону через второе впускное отверстие (11).

[0138] Третья рабочая жидкость: Деионизированную воду также впрыскивают в реакционную зону через третье впускное отверстие (14) при объемном расходе 60 л/час и со скоростью 1,0 м/сек.

[0139] Три рабочих жидкости встречаются и оказывают ударное воздействие друг на друга в реакционной зоне.

[0140] Результаты: Инверсия жидкой в твердую фазу происходит в реакционной зоне и твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу в форме каната или червеобразной форме получают из выпускного отверстия реакционной зоны. Значительное количество мутной жидкости, содержащей диоксид кремния и/или латекс, вытекает из выхода (7) вместе с твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазой. Содержащая диоксид кремния непрерывная каучуковая фаза включает приблизительно от 70 до 75% масс. воды в пересчете на массу композита. Оценка с помощью ТГА высушенного продукта показывает, что эластомерный композит содержит 44 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука. Таким образом, добавление воды через третье впускное отверстие оказывает негативное воздействие на процесс, приводя к продукту с более низким содержанием диоксида кремния (44 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука по сравнению с 58 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука в примере 4-А) и к значительному количеству отходов

производства.

**[0141] Пример 4-С**

[0142] Первая рабочая жидкость: Готовят 10%-ный (масс.) водный раствор уксусной кислоты без диоксида кремния. Непрерывную подачу кислотной рабочей жидкости нагнетают с использованием перистальтического насоса при объемном расходе 60 л/час через третье впускное отверстие (14) в реакционную зону со скоростью 1,0 м/сек в момент входа в реакционную зону.

[0143] Вторая рабочая жидкость: Эластомерный латекс подают в реакционную зону через второе впускное отверстие (11) с помощью перистальтического насоса со скоростью 1,8 м/сек и при объемном расходе 106 л/час.

[0144] Две рабочие жидкости встречаются и оказывают ударное воздействие друг на друга в реакционной зоне.

[0145] Результаты: Получают твердую, червеобразную, липкую каучуковую фазу. Оценка с помощью ТГА высушенного продукта показывает, что каучуковая фаза не содержит диоксид кремния.

**[0146] Пример 4-D:**

[0147] Первая рабочая жидкость: Готовят 25%-ную водную дисперсию диоксида кремния без уксусной кислоты в соответствии с описанным выше способом В. Густую суспензию диоксида кремния непрерывно подают насосом под давлением в первое впускное отверстие (3) при объемном расходе 60 л/час и со скоростью 80 м/сек в точке входа в реакционную зону. Дзета-потенциал суспензии равен -32 мВ, указывая на то, что в густой суспензии диоксид кремния диспергирован стабильно. Таким образом, в этом примере 4-D, густая суспензия диоксида кремния не была дестабилизирована за счет добавления кислоты до ударного воздействия на латексную рабочую жидкость.

[0148] Вторая рабочая жидкость: Эластомерный латекс подают в реакционную зону через второе впускное отверстие (11) с помощью перистальтического насоса со скоростью 1,8 м/сек и с объемным расходом 106 л/час.

[0149] Третья рабочая жидкость: После начального периода подачи непрерывного потока первой и второй рабочих жидкостей 10%-ный (масс.) водный раствор уксусной кислоты впрыскивают через третье впускное отверстие (14) в реакционную зону при объемном расходе, который увеличивают от 0 до 60 л/час, и со скоростью, которую повышают от 0 до 1,0 м/сек. Все три рабочие жидкости оказывают ударное воздействие друг на друга и смешиваются в реакционной зоне.

[0150] Результаты: Изначально, до впрыскивания кислоты, никакой содержащей диоксид кремния непрерывной каучуковой фазы не образуется, и из выхода реакционной зоны (15) вытекает только мутная жидкость. При впрыскивании кислоты в реакционную зону (13) червеобразная, полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза начинает образовываться, когда поток уксусной кислоты через третье впускное отверстие увеличивают от 0 до 60 л/час. Материалы, вытекающие из выхода, все еще содержат значительное количество мутной жидкости, указывая на большие отходы. Оценка с помощью ТГА высушенного продукта показывает, что содержащая диоксид кремния непрерывная каучуковая фаза, полученная в таком опыте, содержит только 25 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука. Исходя из выбранных условий производства и количества используемого диоксида кремния, если бы диоксид кремния был в значительной степени включен в содержащую диоксид кремния каучуковую фазу, как в примере 4-А, диоксид кремния давал бы содержащую диоксид кремния каучуковую фазу, включающую свыше 50 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука.

[0151] Эти опыты показывают, что густая суспензия диоксида кремния должна быть дестабилизирована до первоначального взаимодействия с эластомерным латексом, чтобы получить желаемую содержащую диоксид кремния непрерывную каучуковую фазу. Пример 4-А обеспечивает то, что считают эффективным захватом диоксида кремния внутри твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, тогда как пример 4-D иллюстрирует сравнительный способ, в котором используют изначально стабильную густую суспензию диоксида кремния и который демонстрирует меньше чем половину эффективности примера 4-А, в котором используют изначально дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния. Наличие мутной жидкости, выходящей в точки выхода из реакционной зоны, указывает на недостаточное смешение диоксида кремния с латексом и более низкую долю диоксида кремния, захваченного внутри непрерывной каучуковой фазы. Существует теория, что в сравнительных способах 4В и 4D имеет место недостаточная дестабилизация рабочих жидкостей во время смешения. Результаты также показывают, что плохой захват диоксида кремния происходит тогда, когда добавляют еще одну рабочую жидкость одновременно при смешении первой и второй рабочих жидкостей вместе, и такие технологические условия создают нежелательное количество отходов.

#### [0152] Пример 5

[0153] В этих примерах способы для производства эластомерного композита в соответствии с разными вариантами осуществления изобретения проводят в устройстве, показанном на ФИГ. 1 (или (а) или (b)) при разных условиях, которые представлены в таблице 5, используя описанные выше способ А или способ В. Рабочие условия выбирают так, чтобы получать твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу с соотношениями диоксида кремния к каучуку, представленными в таблице 5.

Таблица 5

Номер примера	Способ А/В	Диоксид кремния <sup>а</sup> в суспензии (% масс.)	Каучук в латексе <sup>б</sup> (ССК) (% масс.)	NH <sub>3</sub> в латексе (% масс.)	Тип соли	Соль в суспензии (% масс.)	Тип кислоты	Кислота в суспензии (% масс.)	Мольное отношение кислота/ NH <sub>3</sub>
1	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1,00%	Уксусная	3,8%	1,47
2	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1,00%	Уксусная	3,8%	1,47
3	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1%	Уксусная	1,8%	1,29
4	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1%	Уксусная	1,8%	1,29
5	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1%	Уксусная	1,8%	1,29
6	В	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П	0	Уксусная	1,8%	1,29
7	В	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П	0	Уксусная	1,8%	1,29
8	В	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П	0	Уксусная	1,8%	1,29
9	В	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П	0	Муравьиная	1,5%	2,20
10	В	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П	0	Муравьиная	1,5%	2,20
11	В	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П	0	Муравьиная	1,5%	2,20
12	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1%	Н/П	0	0,00
13	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1%	Н/П	0	0,00
14	В	25,0%	31,0%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	1%	Н/П	0	0,00
15	В	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Уксусная	1,8%	1,29
16	В	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Уксусная	1,8%	1,29
17	В	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Уксусная	1,8%	1,29
18	В	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Н/П	0	0,00
19	В	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Н/П	0	0,00

5	20	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Н/П	0	0,00
	21	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Муравьиная	1,5%	1,40
	22	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Муравьиная	1,5%	1,40
	23	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Муравьиная	1,5%	1,40
	24	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Муравьиная	1,5%	1,78
10	25	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Муравьиная	1,5%	1,78
	26	B	25,0%	31,0%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,35%	Муравьиная	1,5%	1,78
	27	B	25,0%	30,5%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
	28	B	25,0%	30,5%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
	29	B	25,0%	30,5%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
15	30	B	25,0%	30,5%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
	31	B	20,0%	30,5%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,50%	Н/П		0,00
	32	B	20,0%	30,5%	0,27%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П		0,00
	33	B	25,0%	33,0%	0,60%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П		0,00
	34	A	20,0%	31,9%	0,53%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П	0	0,00
20	35	A	20,0%	31,9%	0,53%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П	0	0,00
	36	A	10,0%	31,9%	0,53%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5%	Н/П	0	0,00
	37	A	10,0%	31,9%	0,53%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5%	Н/П	0	0,00
	38	A	20,0%	32,7%	0,35%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П		0,00
	39	A	16,0%	31,9%	0,53%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П		0,00
25	40	A	18,5%	30,6%	0,70%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
	41	A	18,5%	30,6%	0,70%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
	42	A	18,5%	30,6%	0,70%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75%	Н/П	0	0,00
	43	A	16,5%	32,8%	0,66%	Н/П		Уксусная	3,61%	2,46
	44	A	16,5%	30,6%	0,68%	Н/П		Уксусная	3,61%	2,23
30	45	A	28,0%	30,6%	0,68%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П		0,00
	46	A	28,0%	30,6%	0,68%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П		0,00
	47	A	28,0%	30,6%	0,68%	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	Н/П		0,00
	48	B	25,0%	30,5%	0,27%	CaCl <sub>2</sub>	0,60%	Н/П		0,00
	49	B	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П		Муравьиная	2,50%	2,31
35	50	B	25,0%	31,0%	0,27%	Н/П		Муравьиная	2,50%	2,93
	51	B	25,0%	31,5%	0,67%	Н/П		Уксусная	5,18%	1,78
	52	B	25,0%	30,9%	0,30%	CaCl <sub>2</sub>	1,00%	Н/П		0,00
	53	B	25,0%	30,9%	0,30%	CaCl <sub>2</sub>	1,00%	Н/П		0,00
	54	B	25,0%	30,9%	0,30%	Н/П		Уксусная	2,34%	2,17
35	55	B	25,0%	30,9%	0,30%	CaCl <sub>2</sub>	1,45%	Н/П		0,00
	56	B	25,0%	30,9%	0,30%	Н/П		Уксусная	2,4%	1,53
	57	B	25,0%	30,9%	0,30%	Н/П		Уксусная	2,4%	1,95

Н/П=не применимо

а. В примерах 32, 33 и 40 используют диоксид кремния Agilon 454 (осажденный диоксид кремния, обработанный силановыми связующими агентами, полученный от компании PPG Industries Inc.). В примерах 50 и 51 используют диоксид кремния Zeosil® 175GR (обычный осажденный диоксид кремния, полученный от компании Solvay S.A.). Во всех других примерах используют осажденный диоксид кремния ZEOSIL® Z1165 MP.

б. А примерах 34, 39, 44 и 52 используют млечный сок. Во всех других примерах используют латексный концентрат.

Таблица 5 (продолжение)



	№ Пр.	Расход суспензии к МС (л/час) <sup>c</sup>	Расход латекса к МС (л/час) <sup>c</sup>	Скорость во впускной насадке (м/сек) <sup>d</sup>	Дзета-потенц. (оценка) <sup>e</sup> (мВ)	Отношение суспензии к латексу (об./об.)	Фактическая загрузка SiO <sub>2</sub>	Метод сушки	АО или силан, добавленные при сушке	Прочность при растяжении (МПа)	T300/T100	Средняя Tan delta при 60°C	Удлинение при разрыве (%) * Прочность при растяжении (МПа)
5	1	60	189	29	-4,7	0,317	36	В	Нет	34,4	6,46	0,031	18145
	2	60	189	29	-4,7	0,317	36	В	Нет	33,9	5,81	0,037	19266
	3	60	103	29	-7,4	0,581	51	В	Нет	30,5	5,93	0,050	16522
	4	60	103	29	-7,4	0,581	50	В	АО и силан	33,3	5,65	0,057	19304
10	5	60	103	29	-7,4	0,581	50	В	Силан	32,3	6,09	0,049	17313
	6	60	103	29	-19,6	0,581	74	В	Нет	29,5	6,40	0,092	16349
	7	60	103	29	-19,6	0,581	74	В	АО и силан	29,2	5,37	0,109	15752
	8	60	103	29	-19,6	0,581	75	В	Силан	28,6	5,11	0,081	13776
15	9	60	67	29	-11,9	0,894	71	В	Нет	30,7	6,35	0,084	16306
	10	60	67	29	-11,9	0,894	75	В	АО и силан	29,2	4,73	0,120	15096
	11	60	67	29	-11,9	0,894	86	В	Силан	27,6	4,54	0,173	13321
	12	60	103	29	-9,5	0,581	76	В	Нет	24,2	5,44	0,071	9575
20	13	60	103	29	-9,5	0,581	77	В	АО и силан	25,6	4,87	0,078	10286
	14	60	103	29	-9,5	0,581	76	В	Силан	28,0	5,39	0,069	12731
	15	60	103	29	-7,8	0,581	42	В	Нет	31,9	6,16	0,033	17130
	16	60	103	29	-7,8	0,581	43	В	АО и силан	34,0	5,36	0,041	19448
25	17	60	103	29	-7,8	0,581	43	В	Силан	34,0	5,77	0,039	19176
	18	60	103	29	-18,8	0,581	57	В	Нет	30,6	6,24	0,061	16497
	19	60	103	29	-18,8	0,581	55	В	АО и силан	31,7	5,75	0,065	17387
	20	60	103	29	-18,8	0,581	56	В	Силан	30,9	6,08	0,065	16862
30	21	60	103	29	-10,8	0,581	41	В	Нет	31,4	6,34	0,053	16140
	22	60	103	29	-10,8	0,581	42	В	Нет	33,0	5,65	0,053	18744
	23	60	103	29	-10,8	0,581	42	В	Нет	33,9	5,78	0,051	19120
	24	60	81	29	-10,8	0,740	42	В	Нет	33,8	5,95	0,056	20449
35	25	60	81	29	-10,8	0,740	44	В	Нет	34,8	5,79	0,065	20497
	26	60	81	29	-10,8	0,740	48	В	Нет	33,8	6,16	0,075	19976
	27	60	82	75	-13,9	0,728	72	В	Нет	27,2	5,68	0,093	13086
	28	60	59	75	-13,9	1,009	86	В	Нет	25,4	6,04	0,124	11083
40	29	60	82	19	-13,9	0,728	62	В	Нет	29,7	6,01	0,091	15549
	30	60	64	19	-13,9	0,936	74	В	Нет	25,8	5,34	0,113	12006
	31	60	64	76	-3,1	0,936	73	В	Нет	27,4	6,02	0,097	14198
	32	60	64	76	-1,8	0,936	49	В	Нет	33,1	5,91	0,072	19234
45	33	60	76	75	-13,9	0,786	68	В	Нет	27,6	5,27	0,148	14175
	34	828	697	75	-12,2	1,187	55	С	Нет	27,4	5,26	0,068	14735
	35	828	1078	75	-12,2	0,768	40	С	Нет	33,5	5,43	0,059	20208
	36	950	379	78	-17,1	2,506	64	С	Нет	27,8	5,01	0,072	14186
50	37	1425	690	75	-17,1	2,064	50	С	Нет	30,1	5,32	0,060	16182
	38	738	688	76	-12,2	1,073	52	С	Нет	27,7	5,13	0,059	13789
	39	644	425	78	-1,8	1,517	68	С	Нет	28,9	4,82	0,105	16244
	40	788	1541	50	-14,1	0,512	74	С	Нет	34,4	5,54	0,025	19367
55	41	1079	1342	68	-14,1	0,804	44	С	Нет	31,6	6,08	0,037	16527
	42	1079	1342	68	-14,1	0,804	44	А: FCM (нет открытых вальцов)	Нет	30,5	6,20	0,060	15403
	43	800	564	41	-16,5	1,419	49	С	Нет	31,1	5,26	0,095	16084
	44	800	603	41	-16,5	1,326	37	С	Нет	33,3	5,71	0,061	18387
60	45	950	1384	58	-12,0	0,687	47	С	Нет	30,4	6,02	0,054	14789
	46	950	1384	58	-12,0	0,687	47	С: Обезвоживание повторяют	Нет	32,7	6,00	0,055	17418

5							один раз						
	47	950	1384	58	-12,0	0,687	47	С: Обезвоживание повторяют дважды	Нет	27,9	5,82	0,050	13178
	48	60	68	75	-12,8	0,884	50	В	Нет	32,0	5,32	0,074	18583
	49	60	103	75	-10,6	0,581	41	В	Нет	29,5	6,02	0,048	14114
	50	60	81	75	-10,6	0,740	60	В	Нет	27,4	5,81	0,081	13283
	51	60	87	19	-14,5	0,692	63	В	Нет	27,4	4,93	0,084	13399
	52	60	78	29	-9,5	0,772	70	В	Нет	26,2	5,73	0,100	13833
	53	60	78	29	-9,5	0,772	70	В	Нет	27,5	5,44	0,100	14733
10	54	60	72	29	-18,4	0,837	68	В	Нет	27,8	5,57	0,094	15080
	55	60	104	75	-7,2	0,579	55	В	Нет	24,0	5,96	0,070	14538
	56	60	104	75	-18,3	0,579	52	В	Нет	28,8	5,65	0,057	15114
	57	60	81	75	-18,3	0,737	79	В	Нет	24,9	5,08	0,109	11965

с. Расходы суспензии и латекса представляют собой объемные расходы в л/час рабочих жидкостей суспензии диоксида кремния и латекса, соответственно, когда их высвобождают в рабочую зону.

d. Скорость во впускной насадке представляет собой скорость суспензии диоксида кремния, когда она проходит через насадку (За) у первого впускного отверстия (З) в реакционную зону (13) перед введением в контакт с латексом.

e. Величины дзета-потенциала оценивают путем интерполяции экспериментально определенных кривых зависимости дзета-потенциала от концентрации соли или кислоты в густых суспензиях диоксида кремния одного и того же сорта.

f. А и В указывают на способ А и В сушки и обезвоживания, описанные выше. «С» указывает на обезвоживание в соответствии со способом А, после которого следует дополнительные обезвоживание и сушка в соответствии со способом В. Любое повторение обезвоживания указывает на повторение метода обезвоживания способа А.

МС - маточная смесь; АО - антиоксидант

[0154] Во всех примерах выбранные рабочие условия приводят к твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазе приблизительно цилиндрической формы. Продукт содержит незначительное количество воды, является эластичным и сжимаемым, выталкивает воду и удерживает содержание твердых веществ при сдавливании вручную. Частицы диоксида, как отмечено, равномерно распределены по всей непрерывной каучуковой фазе и такой продукт по существу исключает свободные частицы диоксида кремния и более крупные зерна диоксида кремния как на наружной, так и на внутренней поверхностях. Чтобы получить твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу, не только диоксид кремния необходимо дестабилизировать (например, за счет предварительной обработки кислотами и/или солями), а объемные расходы дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния относительно латекса должны быть скорректированы не только для достижения желаемого отношения диоксида кремния к каучуку (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) в эластомерном композите, но также для оптимизации степени дестабилизации густой суспензии относительно скорости смешения суспензии и латекса и скорости коагуляции каучуковых частиц латекса. За счет таких регулировок, когда суспензия диоксида кремния захватывает латекс, равномерно распределяя частицы диоксида кремния в латексе, каучук в латексе превращается в твердую непрерывную фазу всего за долю секунды после объединения рабочих жидкостей в ограниченном объеме реакционной зоны. Таким образом, рассматриваемый способ формирует уникальные кремнийоксидные эластомерные композиты посредством стадии столкновения

непрерывных потоков, проводимой за счет достаточной скорости, выбранных концентраций твердых веществ и объемов рабочей жидкости и скорректированных расходов рабочих жидкостей так, чтобы равномерно и тщательно распределять дисперсный диоксид кремния внутри латекса, и одновременно, пока такое распределение происходит, вызвать инверсию каучука из жидкой в твердую фазу.

#### [0155] Сравнительный пример 6

[0156] В этих сравнительных примерах используют те же основные этапы и устройство, которые описаны в примере 5, но комбинация технологических условий, выбранных для каждого из сравнительных примеров в таблице 6, не способна обеспечить создание твердой или полутвердой непрерывной каучуковой фазы, и кремнийоксидный эластомерный композит не может быть произведен. Ниже в таблице 6 представлены концентрация диоксида кремния в густой суспензии и концентрация уксусной кислоты или нитрата кальция, если они присутствуют, а также другие детали этих примеров.

Таблица 6

Сравн. пример	Способ А/В	Концентрация диоксида кремния в суспензии (% масс.)	Тип латекса	Содержание каучука в латексе (ССК) (% масс.)	NH <sub>3</sub> в латексе (% масс.)	Тип соли	Концентрация соли в суспензии (% масс.)	Концентрация уксусной кислоты в суспензии (% масс.)	Мольное отношение кислоты/NH <sub>3</sub>
6-1	A	18,5	Концентрат	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,22	Н/П	0
6-2	A	18,5	Концентрат	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,48	Н/П	0
6-3	A	20,0	Млечный сок	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	Н/П	0
6-4	A	20,0	Млечный сок	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,3	Н/П	0
6-5	A	10,0	Млечный сок	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	Н/П	0
6-6	A	20,0	Концентрат	31,9	0,53	Н/П	0	4,70	0,66
6-7	A	20,0	Млечный сок	32,7	0,33	Н/П	0	2,80	0,98
6-8	B	25	Концентрат	31	0,27	Н/П	0	0	0,00
6-9	A	18,5	Концентрат	30,6	0,70	Н/П	0	0	0,00
6-10	A	18,5	Концентрат	30,6	0,70	Н/П	0	0	0,00
6-11	B	20	Концентрат	30,5	0,27	Н/П	0	0	0,00
6-12	A	16,0	Концентрат	31,9	0,53	Н/П	0	0	0,00

Таблица 6 (продолжение)

Сравнительный пример	Дзета-потенциал (по оценке) <sup>a</sup> (мВ)	Скорость во впускной насадке <sup>b</sup> (м/сек)	Установка соотношения диоксид кремния/каучук (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука)	Расход суспензии <sup>c</sup> (л/час)	Расход латекса <sup>c</sup> (л/час)	Отношение расхода суспензии к латексу (об./об.)
6-1	-22,0	65	50	818	1118	0,73
6-2	-17,0	50	30	792	1807	0,44
6-3	-12,2	76	40	738	1289	0,57
6-4	-10,6	76	40	738	1289	0,57
6-5	-15,4	78	60	950	524	1,81
6-6	-15,1	76	20	630	2255	0,28
6-7	-17,6	76	25	630	1761	0,36
6-8	-32,0	75	50	60	114	0,53
6-9	-37	82	30	792	1807	0,44
6-10	-37	85	50	818	1118	0,73
6-11	-4,8	76	70	60	64	0,94
6-12	-7,9	67	50	552	619	0,89

Н/П=не предусмотрено.

а. Величины дзета-потенциала оценивают путем интерполяции экспериментально определенных кривых зависимости дзета-потенциала от концентрации соли или кислоты

в густых суспензиях диоксида кремния одного и того же сорта.

b. Скорость во впускной насадке представляет собой скорость густой суспензии диоксида кремния, когда она проходит через насадку (3a) у первого впускного отверстия (3) в реакционную зону (13) перед введением в контакт с латексом.

5 c. Расходы густой суспензии и латекса представляют собой объемные расходы в л/час суспензии диоксида кремния и латексной рабочей жидкости, соответственно, когда их высвобождают в реакционную зону.

d. В примерах 6-11 и 6-12 используют диоксид кремния Agilon® 454.

[0157] Сравнительные примеры 6-8, 6-9 и 6-10 показывают, что без предварительной  
10 дестабилизации диоксида кремния в густой суспензии никакой содержащей диоксид кремния непрерывной каучуковой фазы не получают даже при использовании остальных технологических стадий в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения. Сравнительные примеры 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 6-6 и 6-7 показывают, что  
15 даже с предшествующей дестабилизацией диоксида кремния в густой суспензии (дзета-потенциал диоксида кремния ниже 25 мВ) содержащая диоксид кремния непрерывная каучуковая фаза не может быть произведена при использовании такой комбинации относительных объемных расходов и степени разбавления дестабилизирующего агента (например,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или уксусная кислота) в реакционной зоне, когда рабочие жидкости  
20 смешивают. Без привязки к какой-либо теории полагают, что низкая концентрация дестабилизирующего агента в смеси суспензии и латекса в реакционной зоне может понизить скорость коагуляции каучуковых частиц латекса так, что непрерывная каучуковая фаза не может быть сформирована в пределах короткого времени пребывания в реакционной зоне. В сравнительном примере 6-1 с 18,5%-ной (масс.) дестабилизированной густой суспензией диоксида кремния и 30,6%-ным (масс., ССК)  
25 латексным концентратом устанавливают относительный расход дестабилизированной суспензии к латексу 0,73 (об./об.), чтобы высвободить в реакционную зону соотношение диоксида кремния к каучуку 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Полагают, что каучуковые частицы латекса не коагулируют за время пребывания смеси 0,48 сек в реакционной зоне при таком относительно низком объемном соотношении потоков  
30 дестабилизированной густой суспензии к латексу, в результате чего исходная концентрация  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  14,8 мМ в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния в реакционной зоне разбавлена на 58% до 6,2 мМ. Следовательно, при таких условиях невозможно произвести твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу, включающую 50 масс.ч. диоксида кремния  
35 на 100 масс.ч. каучука. Однако, когда используют более высокую концентрацию соли (например, 0,5% масс. в случае заявляемого примера 5-37 относительно 0,22% масс. в случае сравнительного примера 6-1) (дзета-потенциал -17,1 мВ в сравнении с -22 мВ), а объемное соотношение потоков густой суспензии к латексу устанавливают при 0,73, чтобы получить содержащий диоксид кремния каучук с 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука,  
40 подходящий продукт получают. Сравнительный пример 6-3 показывает, что твердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза не может быть изготовлена при установках 40 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука и объемного соотношения расходов дестабилизированной густой суспензии к млечному соку 0,57 (об./об.). Более высокие объемные соотношения расходов суспензии к латексу могут  
45 приводить к меньшему разбавлению соли в реакционной зоне, чем в сравнительном примере 6-3, давая в результате твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу.

[0158] Концентрация соли в 18,5%-ной дестабилизированной густой суспензии

диоксида кремния сравнительного примера 6-2 равна 0,48% при дзета-потенциале -17 мВ, указывающим на степень дестабилизации, сравнимую со степенью дестабилизации в заявляемых примерах 5-41 (-14,1 мВ), но никакой твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы не было получено при установке на содержание диоксида кремния 30 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука с использованием латексного концентрата при относительно низком соотношении расходов, выбранном в случае сравнительного примера 6-2. Не привязываясь к какой-либо теории, полагают, что слишком большое разбавление соли и/или дестабилизированной суспензии диоксида кремния латексным концентратом в реакционной зоне в сравнительном примере 6-2 понижает скорость коагуляции каучуковых частиц латекса в реакционной зоне так сильно, что объединенная непрерывная каучуковая фаза не может быть сформирована за время пребывания в пределах реакционной зоны 0,36 сек.

[0159] При смешении млечного сока с 10%-ной (масс.) густой суспензией диоксида кремния, дестабилизированной 0,65%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (дзета-потенциал около -15,4 мВ), сравнительный пример 6-5 не дает твердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу при соотношении диоксида кремния к каучуку 60 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и при объемном соотношении потоков суспензии к латексу 0,57. Такие условия не поставляют достаточное количество соли и/или дестабилизированной густой суспензии в реакционную зону для быстрой коагуляции каучуковых частиц латекса в реакционной зоне. В общем случае, или степень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния и/или соотношение потоков суспензии к латексу, необходимых для коагуляции латексного концентрата, недостаточны, чтобы коагулировать млечный сок.

[0160] Аналогичные результаты получают, когда кислоту используют для дестабилизации густой суспензии диоксида кремния сравнительных примеров 6-6 и 6-7. Когда кислоту используют в качестве единственного агента для стабилизации суспензии диоксида кремния, существует предпочтительное пороговое мольное отношение кислоты к аммиаку в смеси густой суспензии и латекса в реакционной зоне, ниже которого твердая или полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза не будет формироваться в реакционной зоне. В этих опытах пороговое мольное отношение кислоты к аммиаку должен быть всегда выше чем 1,0, с тем результатом, что рН продукта, выходящего из реакционной зоны, является кислым. В случае сравнительных примеров 6-6 и 6-7 для технологических установок отношения диоксида кремния к каучуку 20 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и 25 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука используют относительно низкие объемные соотношения потоков 0,28 и 0,36, соответственно. При таких низких соотношениях потоков кислая густая суспензия не является достаточно кислой, чтобы нейтрализовать аммиак в латексе. Мольные отношения кислоты к латексу в случае сравнительных примеров 6-6 и 6-7 составляют 0,66 и 0,98, соответственно. В обоих случаях только мутная жидкость фонтанирует из реакционной зоны. С использованием более высокого соотношения объемных расходов суспензии к латексу можно высвободить достаточное количество кислоты из густой суспензии в реакционную зону, чтобы нейтрализовать аммиак из латекса.

#### [0161] Пример 7

[0162] Чтобы выявить технологические параметры, которые обеспечивают возможность формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, проведена серия опытов при различных комбинациях параметров способа, включающих, но без ограничения, концентрацию диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии, концентрацию кислоты или солей в

дестабилизированной густой суспензии, типы латекса (например, млечный сок и латексный концентрат), концентрацию аммиака в латексе, партии латекса, расходы дестабилизированной густой суспензии и латекса, скорости дестабилизированной густой суспензии и латекса в реакционной зоне и концентрации кислоты или соли в реакционной

5 зоне. Эту серию опытов проводят в соответствии со способом А и используют нитрат кальция в качестве соли. Содержание твердых веществ в рабочих жидкостях и скорости во впускной насадке в опытах приведены в таблицах 7А и 7В для латексного концентрата и млечного сока, соответственно. При низком соотношении объемных расходов густой суспензии к латексу (то есть, при низком отношении диоксида кремния к каучуку в

10 реакционной зоне) дестабилизированная густая суспензия и соль разбавлены латексом, и никакой твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы не формируется. Установки для отношения диоксида кремния к каучуку затем постепенно увеличивают путем повышения соотношения объемных расходов суспензии к латексу до тех пор, пока не будет замечена твердая или

15 полутвердая, содержащая диоксид кремния, непрерывная каучуковая фаза, выходящая из реакционной зоны. В таблицах 7А и 7В «Загрузка диоксида кремния, поставляемая в реакционную зону» показывает наиболее низкое отношение диоксида кремния к каучуку, при котором получают твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу. Минимальную концентрацию соли в

20 реакционной зоне (включающей как дестабилизированную густую суспензию, так и латекс) для формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы рассчитывают для каждого набора экспериментальных условий (например, концентрация диоксида кремния в суспензии, концентрация соли в суспензии, скорость суспензии). В случае первых шести примеров, приведенных в

25 таблице 7А, концентрация диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии является одинаковой, то есть, 18,5% масс., но концентрацию соли в дестабилизированной густой суспензии меняют, и загрузку диоксида кремния ниже порога для формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы определяют для каждого примера путем увеличения объемного расхода латекса

30 до тех пор, пока не сформируется коагулят. Результаты в таблице 7А показывают, что, когда концентрацию соли в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния повышают от 0,22 до 0,75% масс., можно понизить объемное соотношение потоков суспензии к латексу с тем, чтобы получить твердую или полутвердую, содержащую

35 диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу, имеющую более низкое отношение диоксида кремния к каучуку. Например, путем повышения концентрации соли от 0,22 до 0,65% масс. в 18,5%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния минимальная установка для диоксида кремния в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука для создания твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы

40 понижается от 80 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука до 35 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука, так как относительный объемный поток латекса повышают и отношение объемных расходов суспензии к латексу понижают от 1,17 до 0,51. Аналогичные результаты наблюдают для других концентраций густой суспензии диоксида кремния и когда используют кислоту для стабилизации густой суспензии диоксида кремния.

45 [0163] Таблица 7А. Пороговые значения для формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы: загрузка диоксида кремния в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и концентрация нитрата кальция при различных условиях, когда дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния смешивают

с 50%-ным разбавленным латексным концентратом (содержание сухого каучука 31% масс.; содержание аммиака 0,70% масс. за исключением последнего образца, для которого, содержание аммиака составляет 0,53% масс.) с использованием способа А.

Таблица 7А

Концентрация диоксида кремния в суспензии (% масс.)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в суспензии (% масс.)	$[\text{Ca}^{2+}]$ в суспензии (мМ)	Дзета-потенциал (по оценке) (мВ)	Скорость во впускной насадке (м/сек) <sup>а</sup>	Загрузка диоксида кремния, поставляемая к реакционной зоне (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука)	Соотношение потоков суспензии к латексу (об./об.)	Концентрация $[\text{Ca}^{2+}]$ в реакц. зоне (мМ)
18,5	0,22	14,8	-22,0	87	80	1,17	7,9
18,5	0,39	26,2	-18,4	46	46,3	0,68	10,5
18,5	0,48	32,3	-17,0	67	40	0,59	11,9
18,5	0,52	34,9	-16,5	58	45	0,66	13,8
18,5	0,65	43,6	-15,1	58	35	0,51	14,7
18,5	0,75	50,4	-14,1	59	35	0,51	17,0
26	0,68	47,6	-14,5	54	55	0,55	16,8
26	0,99	69,3	-12,1	77	50	0,50	23,0
11	0,36	23,2	-19,1	80	35	0,90	10,9
20	1,00	67,8	-12,2	49	35	0,49	22,2

а. Скорость во впускной насадке представляет собой скорость густой суспензии диоксида кремния, когда она проходит через насадку (3а) у первого впускного отверстия (3) в реакционную зону (13) перед введением в контакт с латексом.

[0164] Таблица 7В. Пороговые значения для формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы: загрузка диоксида кремния в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и концентрация нитрата кальция при различных условиях, когда смешивают густую суспензию диоксида кремния с млечным соком с использованием способа А.

Таблица 7В

Концентрация диоксида кремния в суспензии (% масс.)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в суспензии (% масс.)	$[\text{Ca}^{2+}]$ в суспензии (мМ)	Дзета-потенциал (по оценке) (мВ)	Скорость во впускной насадке (м/сек) <sup>а</sup>	Нижняя пороговая загрузка диоксида кремния (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука)	Соотношение потоков суспензии к латексу (об./об.)	Концентрация $[\text{Ca}^{2+}]$ в реакционной зоне (мМ)
10	0,65	41,7	-15,4	78	65	1,96	27,6
19,6	0,90	60,8	-12,9	71	65	0,95	29,6
20	1,0	67,7	-12,2	76	65	0,93	32,6
20	1,3	88,0	-10,6	76	50	0,72	36,7

а. Скорость во впускной насадке представляет собой скорость густой суспензии диоксида кремния, когда она проходит через насадку (3а) у первого входного отверстия (3) в реакционную зону (13) перед введением в контакт с латексом.

[0165] В опыте коагуляции в периодическом режиме, проводимом путем смешения густой суспензии диоксида кремния с латексом в бачке с перемешиванием при относительно низком сдвиге, минимальное количество соли или кислоты для коагуляции латекса в смеси является постоянным независимо от первоначальной концентрации соли или кислоты в густой суспензии диоксида кремния перед смешением. Однако в предпочтительных способах производства эластомерного композита в соответствии с различными вариантами осуществления изобретения пороговая концентрация соли в реакционной зоне для формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы растет с повышением концентрации соли в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния перед смешением (то есть, со степенью дестабилизации суспензии диоксида кремния). Например, в таблице 7А

можно увидеть, что пороговая концентрация  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  для коагуляции латексного концентрата не зависит от концентрации диоксида кремния в дестабилизированной суспензии, но сильно зависит от первоначальной концентрации соли в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния. Когда концентрацию соли повышают от 14,8 до 69,3 мМ, пороговая концентрация соли растёт от 7,9 до 23,0 мМ. Для сравнения проведена серия опытов по периодической коагуляции в бачке с использованием перемешивания при относительно низком сдвиге и определено, что пороговая концентрация  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  для коагуляции того же самого латексного концентрата остается постоянной 10,7 мМ, независимо как от первоначальной концентрации соли в дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния, так и от концентрации диоксида кремния в дестабилизированной суспензии. Эти результаты наглядно свидетельствуют о важности оптимизации степени дестабилизации густой суспензии диоксида кремния, скорости смешения, скорости агломерации частиц диоксида кремния и скорости коагуляции латекса при высоком сдвиге для эффективного производства твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы.

[0166] Аналогично пороговое отношение кислоты к аммиаку для формирования твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в соответствии с вариантами осуществления изобретения не является постоянным, а растёт со степенью дестабилизации густой суспензии диоксида кремния.

[0167] Исходя из технологических параметров, описанных в изобретении, таких как скорость дестабилизированной суспензии диоксида кремния, скорость латекса, относительные расходы рабочих жидкостей дестабилизированной суспензии диоксида кремния и латекса, степень дестабилизации густой суспензии диоксида кремния, концентрация диоксида кремния в дестабилизированной густой суспензии, содержание сухого каучука в латексе и концентрация аммиака в латексе (например, концентрация аммиака может быть понижена путем барботирования азота через латекс или сверху поверхности жидкости), можно получать и/или прогнозировать формирование твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы в интервале желаемых загрузок диоксида кремния. Таким образом, способ производства эластомерного композита в соответствии с изобретением может быть осуществлен в оптимальном интервале параметров.

#### [0168] Сравнительный пример 8

[0169] Следующие сравнительные опыты с использованием многоступенчатого периодического способа проведены в качестве сравнения с непрерывным способом, в котором успешно производят эластомерные композиты в соответствии с вариантами осуществления изобретения.

[0170] В этих сравнительных примерах густую суспензию диоксида кремния объединяют с эластомерным латексом в условиях периодического смешения с использованием или густой суспензии диоксида кремния, которая была измельчена (как в процессе способа В, описанного выше), или густой суспензии диоксида кремния, полученной без измельчения, каждая при двух концентрациях суспензии: 25% масс. и 6% масс., соответственно (в пересчете на общую массу густой суспензии). Диоксидом кремния, используемым в этих примерах, является ZEOSIL® 1165 MP. Эластомерный латекс, используемый в опытах, представляет собой высокоаммиачный латексный концентрат (60CX12021, от компании Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio), разбавленный на 50% (масс.) деионизированной водой.

[0171] **Опыт 8-А:** Периодическое смешение с измельченной густой суспензией диоксида



кремния

[0172] Суспензию диоксида кремния, полученную выше, смешивают с желаемым количеством деионизированной воды в бачке объемом 5 галлонов (18,9 л) с получением густой суспензии с целевой концентрацией диоксида кремния.

5 [0173] Для каждого опыта, описанного ниже, указанное количество густой суспензии диоксида кремния отбирают из сборной емкости суспензии и смешивают в течение пятнадцати минут с указанным количеством эластомерного латекса в бачке объемом 10 5 галлонов (18,9 л) с использованием вертикальной мешалки с низким сдвигом (Model #1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). За исключением опыта 5 соль, хлорид кальция, затем добавляют к смеси и перемешивание продолжают до тех пор, пока коагуляция, как представляется, не завершится. Если не указано иное, соль добавляют в виде 20%-ного (масс.) раствора соли в деионизированной воде. Количество используемой соли (количество сухого вещества) указано ниже. «Запланированное количество масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука» отражает количество 15 диоксида кремния в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, которое, как ожидают, присутствует в каучуковом композите, исходя из начального количества используемого диоксида кремния, при допущении, что весь диоксид кремния был введен в каучук. Опыты 1-4 включают обезвоживание и сушку в соответствии с методами способа В, описанного выше.

20 [0174] **Партия 1:** Запланировано получение каучукового композита с 55 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала):

2,7 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния, измельченной;

25 4,0 кг латексного концентрата;

0,060 кг (эквивалент по количеству сухого вещества) соли в растворе.

[0175] Результаты наблюдений: Большие куски влажного каучукового композита сформированы около перемешивающей лопасти после завершения коагуляции. Однако коагуляция не приводит к введению всего каучука и диоксида кремния в коагулят, так 30 как молочно-белая жидкость остается в бачке для перемешивания и слой влажного диоксида кремния оседает на дне бачка. Высушенный коагулят весит 0,5 кг, что намного меньше, чем запланированный выход 1,9 кг. Достаточное количество диоксида кремния оказывается на поверхности каучукового продукта, указывая на плохое распределение диоксида кремния внутри каучукового композита. Диоксид кремния, по-видимому, 35 очень плохо смешан с каучуком в коагуляте, и недиспергированные зерна диоксида кремния прощупываются и видны через коагулят. Наблюдаются частицы диоксида кремния, опадающие с высушенного коагулята. Когда сухой каучуковый продукт разрезают с использованием ножниц, частицы диоксида кремния опадают с поверхности разреза. После сушки оценка с помощью ТГА каучукового продукта показывает, что 40 загрузки диоксида кремния составляют в среднем приблизительно 44 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0176] **Партия 2:** Запланировано получение каучукового композита с 70 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

45 Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала):

3,1 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния, измельченной;

3,6 кг латексного концентрата;

0,060 кг соли, добавлена сухой.

[0177] Результаты наблюдений: Большие куски влажного каучука сформированы вокруг перемешивающей лопасти и жидкость после коагуляции является мутной или молочно-белой. Слой диоксида кремния остается на дне бачка. Получают примерно 1 кг высушенного коагулята. Аналогично опыту 1 наблюдают очень плохое распределение

5 частиц диоксида кремния внутри каучукового коагулята. После сушки оценка с помощью ТГА каучукового продукта выявляет загрузки диоксида кремния, составляющие в среднем приблизительно 53 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0178] **Партия 3** - Запланировано получение каучукового композита с 55 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 6%-ной (масс.) густой

10 суспензии диоксида кремния.

Условия (приблизительно для 2 кг высушенного материала):

2,6 кг 25%-ной (масс.) суспензии диоксида кремния, измельченной;

8,4 кг деионизированной воды;

4,0 кг латексного концентрата;

15 0,090 кг соли в растворе.

[0179] Результаты наблюдений: После добавления соли вся смесь латекса и густой суспензии превращается в мягкий гель. Получают приблизительно 0,9 кг сухого композита. Аналогично опыту 1 наблюдают очень плохое распределение частиц диоксида кремния внутри каучукового коагулята. После сушки загрузка диоксида

20 кремния в коагуляте, измеренная с помощью ТГА, составляет приблизительно 45 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0180] **Партия 4:** Запланировано получение каучукового композита с 70 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. с использованием 6%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

25 Условия (приблизительно для 2 кг высушенного материала):

3,1 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния, измельченной;

9,9 кг воды;

3,7 кг латексного концентрата;

0,10 кг соли в растворе.

[0181] Результаты наблюдений: После добавления соли в молочно-белой жидкости образуются небольшие крошки. Для сбора и уплотнения небольших крошек используют сито. Аналогично опыту 1 наблюдают очень плохую дисперсию частиц диоксида кремния внутри каучукового коагулята. Собирают приблизительно 0,7 кг сухого композита с загрузкой диоксида кремния в крошке, измеренной с помощью ТГА,

35 приблизительно 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0182] **Партия 5:** Запланировано получение каучукового композита с 55 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния, дестабилизированной с помощью 1%  $\text{CaCl}_2$ .

Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала):

40 4,0 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии, содержащей 1%  $\text{CaCl}_2$ , измельченной;

2,7 кг латексного концентрата.

[0183] Результаты наблюдений: Латекс помещают в бачок объемом 5 галлонов (18,9 л) с низкосдвиговой вертикальной мешалкой. Измельченную 25%-ную дестабилизированную густую суспензию диоксида кремния, содержащую 1%  $\text{CaCl}_2$ ,

45 выливают в бачок при перемешивании и перемешивание продолжают до тех пор, пока не завершится коагуляция. При визуальном и тактильном обследовании обнаруживают много больших карманов (размерами от мм до см) суспензии диоксида кремния внутри

каучуковых кусочков и большое количество частиц диоксида кремния, захваченных, но не распределенных внутри твердой каучуковой фазы. Средняя загрузка диоксида кремния в высушенном коагуляте, измеренная с помощью ТГА, составляет приблизительно 58 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Колебания от образца к образцу загрузок диоксида кремния составляют больше чем 10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0184] **Опыт 8-В:** Периодическое смешение с использованием густой суспензии диоксида кремния без измельчения.

[0185] Для приготовления густой суспензии диоксида кремния без измельчения диоксид кремния медленно добавляют в воду с использованием вертикальной мешалки (Model #1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). Когда диоксид кремния, по-видимому, полностью диспергирован, добавляют латекс и жидкую смесь перемешивают 20 мин. Затем к жидкой смеси добавляют раствор соли  $\text{CaCl}_2$  и перемешивают до тех пор, пока коагуляция не завершится полностью. Образцы перед проведением ТГА сушат в печи.

[0186] **Партия 5В:** Запланировано получение каучукового композита с 65 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала):

3,0 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния;

3,8 кг латексного концентрата;

0,06 кг соли в растворе.

[0187] Результаты наблюдений: После добавления соли очень большие куски каучукового коагулята образуются вокруг лопасти мешалки. После коагуляции толстый слой диоксида кремния оседает на дне бачка. Каучуковый кусок на ощупь зернистый и липкий. Зерна диоксида кремния можно прощупать и увидеть на поверхности каучукового коагулята, а визуальное исследование показывает очень плохое распределение диоксида кремния в каучуковом коагуляте. Загрузка диоксида кремния в коагуляте соответствует 25 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука при измерении с использованием ТГА.

[0188] **Партия 6:** Запланировано получение каучукового композита с 80 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала):

3,3 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния;

3,4 кг латексного концентрата;

0,06 кг соли в растворе.

[0189] Результаты наблюдений: Загрузка диоксида кремния в каучуке, как определено, составляет 35 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, а визуальное исследование показывает очень плохое диспергирование диоксида кремния в каучуковом коагуляте.

[0190] **Партия 7:** Запланировано получение каучукового композита со 110 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 6%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала, приготовленного за две загрузки):

1,0 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния;

15,6 кг воды;

3,0 кг латексного концентрата;

0,120 кг соли в растворе.

[0191] Результаты наблюдений: Мелкие каучуковые крошки образуются в бачке, а жидкость, оставшаяся после коагуляции, почти прозрачна со слоем диоксида кремния на дне бачка. Измеренная с помощью ТГА загрузка диоксида кремния в каучуковом продукте составляет в среднем приблизительно 30 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

5 Коагулят является эластичным с зернами диоксида кремния на поверхности. После сушки коагулята диоксид кремния может быть легко счищен с поверхности, а визуальное исследование выявляет очень плохое распределение диоксида кремния в каучуковом коагуляте.

[0192] **Партия 8:** Запланировано получение каучукового композита со 140 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука с использованием 6%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния.

Условия (приблизительно для 1,9 кг высушенного материала, приготовленного в две загрузки):

1,0 кг 25%-ной (масс.) густой суспензии диоксида кремния;  
 15,7 кг воды;  
 2,4 кг латексного концентрата;  
 0,110 кг соли в растворе.

[0193] Результаты наблюдений: Небольшие каучуковые крошки образуются в бачке, а жидкость, оставшаяся после коагуляции, почти прозрачна со слоем диоксида кремния на дне бачка. Измеренная с помощью ТГА загрузка диоксида кремния в каучуковом продукте составляет в среднем приблизительно 35 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. На поверхности каучукового продукта оседают частицы диоксида кремния, которые могут быть свободно счищены, как только его высушат, а визуальное исследование показывает очень плохое распределение диоксида кремния в каучуковом коагуляте.

25 [0194] **Обобщение результатов наблюдений.** В сравнении с непрерывным способом изготовления эластомерного композита, как, например, в примерах 5 и 7, периодический процесс смешения латекса примера 8 не способен обеспечить достижение желаемого качества или заданного количества дисперсии диоксида кремния в каучуке. С  
 30 измельченными густыми суспензиями диоксида кремния фактическая загрузка диоксида кремния в каучуковом продукте, произведенном путем периодического смешения, как установлено, составляет <55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. После коагуляции  
 значительное количество диоксида кремния оседает на дне бачка для перемешивания и, по-видимому, на поверхности каучукового продукта, указывая на плохой захват  
 частиц диоксида кремния внутри каучукового коагулята. С густыми суспензиями  
 35 диоксида кремния, которые не были измельчены, фактическая загрузка диоксида кремния в каучуке, произведенном путем периодического смешения, ограничена интервалом от 30 до 35 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. После коагуляции толстый слой  
 диоксида кремния оседает на дне бачка для смешения, диоксид кремния, как оказывается, очень плохо смешан с каучуком в коагуляте, а не диспергированные зерна диоксида  
 40 кремния можно прощупать и увидеть через коагулят. В сравнении с предпочтительными способами производства эластомерного композита в соответствии с вариантами осуществления изобретения способы периодического смешения дают плохое введение и распределение частиц диоксида кремния внутри каучуковой матрицы коагулята. В  
 продукте каждой из этих партий периодического смешения частицы диоксида кремния  
 45 опадают с высушенного коагулята. Когда сухой каучуковый композит разрезают с использованием ножниц, частицы диоксида кремния опадают со поверхности разреза. Такую потерю частиц диоксида кремния не наблюдают при обследовании твердой или полутвердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы,

произведенной с помощью предпочтительных способов производства эластомерного композита в соответствии с вариантами осуществления изобретения.

[0195] ФИГ. 3 представляет собой график зависимости механических свойств образцов сравнительного примера 1 (звездочки) и вулканизированных эластомерных композитов опытов 1-4 сравнительного примера 8 (треугольники) относительно загрузки диоксида кремния (ФИГ. 3А - отношение модулей упругости T300/T100, ФИГ. 3В - прочность при растяжении (МПа), ФИГ. 3С -  $\tan \delta$  60 и ФИГ. 3D - относительное удлинение при разрыве (%)\*прочность при растяжении (МПа)). На каждом графике образцы примера 5, удовлетворяющие уравнениям:  $T300/T100 \geq (-0,024s+6,3)$  (ФИГ. 3А), прочность при растяжении (МПа  $\geq (-0,21s+41)$  (ФИГ. 3В),  $\tan \delta 60 \leq (0,0022s-0,05)$  (ФИГ. 3С) или удлинение при разрыве (%)\*прочность при растяжении (МПа)  $\geq (-211s+27543)$  (ФИГ. 3D), где s означает загрузку диоксида кремния в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, нанесены на график в виде ромбов. Графики показывают, что улучшенные механические свойства обычно согласуются с использованием одного или нескольких параметров из латексного концентрата и/или соли в непрерывном способе получения влажной маточной смеси, используют или нет кислоту в качестве дополнительного дестабилизирующего агента. Напротив, способы сравнительного примера 8 не способны устойчиво производить высококачественный каучук, удовлетворяющий больше чем одному критерию в приведенных выше уравнениях.

[0196] ФИГ. 4 представляет собой график зависимости отношения модуля упругости (T300/T100) образцов сравнительного примера 1 (звездочки), вулканизированных эластомерных композитов опытов 1-4 сравнительного примера 8 (треугольники) и вулканизированных композитов примера 5 (ромбы) относительно значения  $\tan \delta$  60. График показывает, что только эластомерные композиты в соответствии с вариантами осуществления изобретения способны обеспечивать как высокое отношение модулей упругости (больше чем 5,5) и низкое значение  $\tan \delta$  (меньше чем 0,05) (блок 301). Так как отношение модулей, как правило, растет с загрузкой, более высоко наполненные кремнийоксидные эластомерные композиты могут демонстрировать необходимые свойства без соответствия таким критериям.

[0197] ФИГ. 5 представляет собой график зависимости отношения модулей упругости (T300/T100; ромбы) и  $\tan \delta$  60 (квадраты) вулканизированных эластомерных композитов примера 5 относительно индекса набухания. Индекс набухания измеряют путем выдерживания образца 0,5 г в толуоле (в достаточном количестве, чтобы покрывать образец) в течение 120 час при замене толуола через 48 час. Образец взвешивают, получают набухшую массу, сушат в течение ночи при температуре и давлении окружающей среды, а затем в течение ночи в вакууме при 50°C, после чего образец взвешивают, определяя высушенную массу. Индекс набухания представляет собой разность между набухшей массой и высушенной массой, поделенную на высушенную массу. График показывает, что оптимально получить высокое отношение модулей упругости вулканизированного эластомерного композита при индексе набухания приблизительно от 1,80 до 2,20, особенно приблизительно от 1,90 до 2,10. Таким образом, комбинация механических свойств вулканизированного эластомерного композита может быть оптимизирована путем регулирования индекса набухания, например, за счет подбора типа ускорителя.

#### [0198] Пример 9

[0199] В этих примерах способ производства кремнийоксидного эластомерного композита проводят на устройстве, показанном на ФИГ. 1 (или (а), или (б)) при различных рабочих условиях, которые представлены в таблице 8, с использованием

способа А или способа В, которые описаны выше. Рабочие условия выбирают так, чтобы получать содержащую диоксид кремния непрерывную каучуковую фазу с отношениями диоксида кремния к каучуку, представленными в таблице 8. В каждом примере содержащая диоксид кремния непрерывная каучуковая фаза включает, по меньшей мере, 40% масс. водной рабочей жидкости. Приблизительное относительное удлинение при разрыве содержащей диоксид кремния непрерывной каучуковой фазы, выходящей из реакционной зоны, также приведено в таблице 8.

Таблица 8

Пример	Способ А/В	Концентрация диоксида кремния <sup>а</sup> в суспензии (% масс.)	Тип латекса	Концентрация каучука в латексе (ССК) (% масс.)	NH <sub>3</sub> в латексе (% масс.)	Тип соли	Соль в суспензии (% масс.)	Дзета-потенциал (по оценке) <sup>б</sup> (мВ)
9-1	В	25	Концентрат	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,75	-11,4
9-2	В	25	Концентрат	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,75	-11,4
9-3	В	25	Концентрат	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,0	-9,5
9-4	В	25	Концентрат	31	0,27	Н/П	0	-11,2
9-5	В	25	Концентрат	31	0,27	Н/П	0	-11,2
9-6	В	25	Концентрат	31	0,27	Н/П	0	-17,8
9-7	В	12,5	Концентрат	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,50	
9-8	А	20	Концентрат	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	-12,2
9-9	А	20,0	Млечный сок	32,7	0,33	Н/П	0	-17,6
9-10	А	20,0	Млечный сок	32,7	0,33	Н/П	0	-17,6
9-11	А	20,0	Млечный сок	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
9-12	А	20,0	Млечный сок	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
9-13	А	20,0	Млечный сок	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
9-14	В	25	Концентрат	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,50	-6,9
9-15	В	25	Концентрат	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,00	-9,5
9-16	А	16,5	Концентрат	30,6	0,68	Н/П	0,00	-16,5
9-17	В	25	Концентрат	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,59	-3,0
9-18	В	25	Концентрат	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	-12,1

Таблица 8 (продолжение)

Пример	Тип кислоты	Кислота в суспензии (% масс.)	Молярное отношение кислота/NH <sub>3</sub>	Скорость во впускной насадке (м/сек)	Фактическая загрузка диоксида кремния (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука)	Расход суспензии (л/час)	Расход латекса (л/час)	Отношение расхода суспензии к латексу (об./об.)	Удлинение при разрыве твердой каучуковой фазы (%)
9-1	Н/П	0	0,00	19	95	60	67	0,898	300-400
9-2	Н/П	0	0,00	19	101	60	53	1,141	300-600
9-3	Н/П	0	0,00	19	92	60	67	0,898	200-250
9-4	Муравьиная	2,0	1,36	19	45	60	142	0,423	200-400
9-5	Муравьиная	2,0	1,87	19	47	60	103	0,581	150-250
9-6	Уксусная	2,6	1,35	19	61	60	142	0,423	200-300
9-7	Уксусная	1,3	1,86	37	33	60	48	1,245	300-400
9-8	Н/П	0	0,00	49	38,4	540	703	0,77	130
9-9	Уксусная	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14	130-150
9-10	Уксусная	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43	120
9-11	Уксусная	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14	120
9-12	Уксусная	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86	150
9-13	Уксусная	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64	150-200
9-14	Н/П	0	0	19	138	60	43	1,38	300-400
9-15	Н/П	0	0,00	19	122	60	37	1,63	300-500

9-16	Уксусная	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08	120-150
9-17	Н/П	0	0	75	70,9	60	58	1,040	200-300
9-18	Н/П	0	0	75	---	60	142	0,422	130-150

Н/П - не применимо; Н/О - не определено

5 а. В примере 9-17 используют диоксид кремния Agilon 400 (получен от компании PPG Industries Inc.). Во всех других примерах используют осажденный диоксид кремния ZEOSIL® Z1165 MP.

10 б. Величины дзета-потенциала оценивают путем интерполяции экспериментально определенных кривых зависимости дзета-потенциала от концентрации соли или кислоты в густых суспензиях диоксида кремния одного и того же сорта.

с. Скорость во впускной насадке представляет собой скорость густой суспензии диоксида кремния, когда она проходит через насадку (3а) у первого впускного отверстия (3) в реакционную зону (13) перед введением в контакт с латексом.

15 д. Расходы суспензии и латекса представляют собой объемные расходы в л/час суспензии диоксида кремния и латексной рабочей жидкости, соответственно, когда их высвобождают в реакционную зону.

20 [0200] Результаты показывают, что материалы из высокоэластичной содержащей диоксид кремния непрерывной каучуковой фазы в форме твердых изделий могут быть получены при ряде рабочих условий. Более высокое относительное удлинение коррелирует с использованием латексного концентрата, более низкими производительностями (скорость потока материала в пересчете на сухой материал), увеличенным временем пребывания в реакционной зоне и/или более низкими расходами латекса и/или дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния.

#### [0201] Пример 10

25 [0202] В этих примерах способы производства эластомерного композита в соответствии с различными вариантами осуществления проводят в устройстве, показанном на ФИГ. 1(а), при различных условиях, показанных в таблице 9, с использованием способа А с млечным соком. В примере 10-4 используют 10%-ную (масс.) густую суспензию диоксида кремния; все другие образцы получены с 20%-ной  
30 суспензией диоксида кремния. Во всех примерах используют осажденный диоксид кремния ZEOSIL® Z1165 MP. Рабочие условия выбирают так, чтобы получать твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу при отношениях диоксида кремния к каучуку, представленных в таблице 9. Образцы обезвоживают в соответствии со способом А, после чего следуют дополнительные  
35 обезвоживание и сушка в соответствии со способом В без добавления связующего агента или антиоксиданта.

Таблица 9

Номер примера	Каучук в латексе (ССК) (% масс.)	NH <sub>3</sub> в латексе (% масс.).	Соль в суспензии <sup>а</sup> (% масс.)	Кислота в суспензии <sup>б</sup> (% масс.)	Мольное отношение кислота/NH <sub>3</sub>	Расход суспензии к МС (л/час) <sup>с</sup>	Расход латекса к МС (л/час) <sup>с</sup>
1	32,7%	0,35%	1%	0	0,00	738	794
2	32,7%	0,35%	1%	0	0,00	738	688
3	32,7%	0,35%	1,3%	0	0,00	738	543
4	32,7%	0,35%	0,65%	0	0,00	950	484
5	32,7%	0,33%	0	2,80%	2,36	630	734
6	32,7%	0,33%	0	2,80%	3,14	945	826
7	32,7%	0,33%	0	2,80%	3,93	945	660
8	32,7%	0,33%	1%	2,80%	3,14	963	841
9	32,7%	0,33%	1%	2,80%	2,36	630	734
10	30,4%	0,37%	0	3,30%	2,69	738	791

- a. Во всех примерах с солью используют нитрат кальция.  
 b. Во всех примерах с кислотой используют уксусную кислоту.  
 c. Расходы суспензии и латекса представляют собой объемные расходы в л/час суспензии диоксида кремния и латексной рабочей жидкости, соответственно, когда их высвобождают в реакционную зону.

Таблица 9 (продолжение)

	Номер примера	Скорость во впускной насадке (м/сек) <sup>d</sup>	Дзета-потенциал (по оценке) (мВ) <sup>e</sup>	Отношение суспензии к латексу (об./об.)	Фактическая загрузка SiO <sub>2</sub>	T300/T100
10	1	76	-12,2	0,930	45,4	5,61
	2	76	-12,2	1,073	52,3	5,13
	3	76	-10,6	1,359	57,0	4,84
	4	78	-15,4	1,963	52	5,68
	5	76	-17,6	0,858	41,8	5,39
15	6	75	-17,6	1,145	54,8	5,53
	7	75	-17,6	1,431	67,2	5,40
	8	76	-6,1	1,145	54,9	5,13
	9	76	-6,1	0,858	43,3	5,27
	10	89	-16,8	0,933	44,1	5,12

d. Скорость во впускной насадке представляет собой скорость густой суспензии диоксида кремния, когда она проходит через насадку (3a) у первого впускного отверстия (3) в реакционную зону (13) перед введением в контакт с латексом.

e. Величины дзета-потенциала оценивают путем интерполяции экспериментально определенных кривых зависимости дзета-потенциала от концентрации соли или кислоты в густых суспензиях диоксида кремния одного и того же сорта.

[0203] Во всех примерах выбранные рабочие условия дают твердую или полутвердую, содержащую диоксид кремния, непрерывную каучуковую фазу приблизительно цилиндрической формы. Полутвердый материал остается единым, удерживающим содержание твердых веществ и выталкивающим воду при прессовании. Твердый продукт содержит незначительное количество воды, является эластичным и сжимаемым, выталкивает воду и удерживает содержание твердых веществ при сжатии вручную. Частицы диоксида кремния, как отмечено, равномерно распределены по всей непрерывной каучуковой фазе и такой продукт по существу исключает свободные частицы диоксида кремния и более крупные зерна диоксида кремния как на наружной, так и на внутренней поверхностях. Как показано на ФИГ. 6, использование способа, в котором поток дестабилизированной густой суспензии диоксида кремния объединяют с эластомерным латексом, обеспечивает улучшение в армировании по сравнению с эластомерным композитом, приготовленным путем смешения сухого диоксида кремния с сухим латексом (соответствующим звездочкам на ФИГ. 6). Заявляемые примеры (ромбы), приведенные в таблице 9 и показанные на ФИГ. 6, все имеют отношения модулей упругости (T300/T100) равные или больше чем  $(-0,025s+6,2)$ , где s означает загрузку диоксида кремния.

[0204] Настоящее изобретение включает приведенные ниже аспекты/варианты осуществления/характерные признаки в любом порядке и/или в любой комбинации.

[0205] Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий, по меньшей мере, 40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, полученный вулканизат показывает отношение T300/T100, по меньшей мере,  $(-0,024s+b)$ , где s означает количество диоксида кремния в вулканизируемом эластомерном



композите, выраженное в виде частей на сто массовых частей каучука (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), и  $b$  имеет значение 6,3, и, по меньшей мере, одно дополнительное свойство, выбираемое из числа:

a)  $\tan \delta$  60, самое большее,  $(0,0022s-c)$ , где  $c$  имеет значение 0,05;

5      b) прочности при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где  $d$  имеет значение 41;

c) относительного удлинения при разрыве (%) \* прочность при растяжении (МПа), по меньшей мере,  $(-211s+e)$ , где  $e=27543$ ; и

10      d) содержания диоксида кремния, по меньшей мере, 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, например, по меньшей мере, 60 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0206] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере,  $(-0,024s+b)$ , где  $b$  имеет значение 6,4, 6,6 или 6,8.

15      [0207] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает  $\tan \delta$  60, самое большее,  $(0,0022s-c)$ , где  $c$  имеет значение 0,06.

20      [0208] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает прочность при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где  $d$  имеет значение 41,4.

25      [0209] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает отношение  $T300/T100$  от  $(-0,024s+b)$  и, самое большее, до 7.

30      [0210] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит приблизительно до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука или приблизительно до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния.

35      [0211] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит приблизительно до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в вулканизируемом эластомерном композите.

[0212] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает  $\tan \delta$  60 от 0,02 до  $(0,0022s-c)$ .

40      [0213] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает прочность при растяжении от  $(-0,21s+d)$  до 40 или 35 МПа.

45      [0214] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает относительное удлинение при разрыве (%) \* прочность при растяжении (МПа) от  $(-211s+e)$  до 21500.

[0215] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором

диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота, например, приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г, от 20 до приблизительно 450 м<sup>2</sup>/г;

5 приблизительно от 30 до 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 400 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 80 до 200 м<sup>2</sup>/г; или приблизительно от 60 до 250 м<sup>2</sup>/г.

[0216] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором  
10 вулканизируемый эластомерный композит содержит обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе.

[0217] Вулканизированный эластомерный композит, содержащий вулканизат вулканизируемого эластомерного композита по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, необязательно  
15 имеющий индекс набухания приблизительно от 1,80 до 2,20, например, приблизительно от 1,90 до 2,10 или приблизительно от 1,95 до 2,05.

[0218] Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий, по меньшей мере, 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном  
20 каучуке, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, полученный вулканизат показывает отношение T300/T100, по меньшей мере, 5.

[0219] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором  
25 вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 60 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука.

[0220] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает относительное удлинение при разрыве (%) \* прочность при  
30 растяжении (МПа), по меньшей мере, (-211s+e), где e=27543 и s означает загрузку диоксида кремния в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0221] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает отношение T300/T100 самое большее 7.

[0222] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором  
35 вулканизируемый эластомерный композит содержит до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука или до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния.

[0223] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором  
40 вулканизируемый эластомерный композит содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в вулканизируемом эластомерном композите.

[0224] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором  
45 диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота, например, приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г, от 20 до приблизительно 450 м<sup>2</sup>/г;

приблизительно от 30 до 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 400 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 80 до 200 м<sup>2</sup>/г; или приблизительно от 60 до 250 м<sup>2</sup>/г.

5 [0225] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе.

10 [0226] Вулканизированный эластомерный композит, содержащий вулканизат вулканизируемого эластомерного композита по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, необязательно имеющий индекс набухания приблизительно от 1,80 до 2,20, например, приблизительно от 1,90 до 2,10 или приблизительно от 1,95 до 2,05.

15 [0227] Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий диоксид кремния, например, по меньшей мере, 40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, полученный вулканизат показывает отношение T300/T100, по меньшей мере, 6,3.

20 [0228] Вулканизируемый эластомерный композит содержащий, по меньшей мере, 40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, например, по меньшей мере, 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, диспергированного в натуральном каучуке, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, он имеет отношение T300/T100, по меньшей мере, (-0,025s+6,2), например, по меньшей мере, (-0,025s+6,3 или 6,4).

25 Вулканизируемый эластомерный композит может содержать обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в млечном соке, который может быть стабилизирован, например, аммиаком, очищен от шлама, или химически или ферментативно модифицирован.

[0229] Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий диоксид кремния, 30 например, по меньшей мере, 40 или 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, полученный вулканизат показывает отношение T300/T100, по меньшей мере, 5,5 и tan delta 60, самое большее, 0,05.

[0230] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или 35 последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 55 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука.

[0231] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором 40 вулканизат показывает tan delta 60, по меньшей мере, 0,02.

[0232] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизат показывает отношение T300/T100 самое большее 7.

[0233] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или 45 последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука или до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния.

[0234] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или

последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в вулканизируемом эластомерном композите.

5 [0235] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь  
10 поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота, например, приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г, от 20 до приблизительно 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 400 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 80 до 200 м<sup>2</sup>/г; или приблизительно от 60 до 250 м<sup>2</sup>/г.

15 [0236] Вулканизируемый эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе.

20 [0237] Вулканизированный эластомерный композит, содержащий вулканизат вулканизируемого эластомерного композита по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, необязательно имеющий индекс набухания приблизительно от 1,80 до 2,20, например, приблизительно 1,90 до 2,10 или приблизительно от 1,95 до 2,05.

25 [0238] Вулканизированный эластомерный композит, содержащий, по меньшей мере, 40 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает одно или несколько приведенных ниже свойств:

отношение T300/T100, по меньшей мере,  $(-0,024s+b)$ , где s означает количество  
30 диоксида кремния в вулканизированном эластомерном композите, выраженное в частях на сто массовых частей каучука (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), и b имеет значение 6,3, и  $\tan \delta$  60, самое большее,  $(0,0022s-c)$ , где c имеет значение 0,05;

отношение T300/T100, по меньшей мере, 5 и загрузку диоксида кремния, по меньшей мере, 55 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука;

35 отношение T300/T100, по меньшей мере, 6,3; и

отношение T300/T100, по меньшей мере,  $(-0,024s+b)$ , где s означает количество  
диоксида кремния в вулканизированном эластомерном композите, выраженное в частях на 100 массовых частей каучука (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука), и b имеет значение 6,3, и прочность при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где d имеет значение  
40 41.

[0239] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает отношение T300/T100, по  
меньшей мере,

45  $(-0,024s+b)$ , где b имеет значение 6,4, 6,6 или 6,8.

[0240] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает  $\tan \delta$  60, самое большее,  $(0,0022s-c)$ , где c имеет значение 0,06.

[0241] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает прочность при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где  $d$  имеет значение 41,4.

5 [0242] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит содержит до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука или до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния.

10 [0243] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 55 масс.ч. диоксида кремния на 100 масс.ч. каучука.

15 [0244] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно массы дисперсного наполнителя в вулканизированном эластомерном композите.

20 [0245] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает отношение  $T300/T100$ , самое большее, 7.

25 [0246] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает  $\tan \delta$  60, по меньшей мере, 0,02.

[0247] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает прочность при растяжении, самое большее, 40 или 35 МПа.

30 [0248] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает относительное удлинение при разрыве (%) \* прочность при растяжении (МПа), по меньшей мере,  $(-211s+e)$ , где  $e=27543$ .

35 [0249] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит показывает относительное удлинение при разрыве (%) \* прочность при растяжении (МПа), самое большее, 21500.

40 [0250] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450  $\text{м}^2/\text{г}$ , измеренную по адсорбции азота, например, приблизительно от 120 до 225  $\text{м}^2/\text{г}$ , от 20 до приблизительно 450  $\text{м}^2/\text{г}$ ; приблизительно от 30 до 450  $\text{м}^2/\text{г}$ ; приблизительно от 30 до 400  $\text{м}^2/\text{г}$ ; приблизительно от 120 до 225  $\text{м}^2/\text{г}$ ; приблизительно от 80 до 200  $\text{м}^2/\text{г}$ ; или приблизительно от 60 до 250  $\text{м}^2/\text{г}$ .

[0251] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором

вулканизированный эластомерный композит содержит вулканизат обезвоженной влажной маточной смеси диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе.

[0252] Вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором вулканизированный эластомерный композит имеет индекс набухания приблизительно от 1,80 до 2,20, например, приблизительно от 1,90 до 2,10 или приблизительно от 1,95 до 2,00.

[0253] Вулканизируемый эластомерный композит или вулканизированный эластомерный композит по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния.

[0254] Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, содержащее, по меньшей мере, 40 частей на сто частей каучука (масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке, и, по меньшей мере, 40% масс. водной рабочей жидкости, где изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы показывает относительное удлинение, по меньшей мере, приблизительно 100%.

[0255] Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы показывает относительное удлинение при разрыве приблизительно от 100 до 600%, например, от 100 до 600%, например, приблизительно от 120 до 200%, приблизительно от 100 до 150%, приблизительно от 130 до 250%, приблизительно от 150 до 200%, приблизительно от 200 до 300%, приблизительно от 300 до 600%, приблизительно от 300 до 500% или приблизительно от 300 до 400%.

[0256] Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит приблизительно от 40 до 180 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука или приблизительно от 40 до 100 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука диоксида кремния, например, приблизительно от 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука до 150 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

[0257] Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота, например, приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г, от 20 до приблизительно 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 450 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 30 до 400 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 120 до 225 м<sup>2</sup>/г; приблизительно от 80 до 200 м<sup>2</sup>/г; или приблизительно от 60 до 250 м<sup>2</sup>/г.

[0258] Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/характерному признаку/аспекту, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в изделии из твердой, содержащей

диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы.

[0259] Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому предыдущему или последующему варианту осуществления/ характерному признаку/аспекту, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит приблизительно от 40 до 90% масс. воды, например, приблизительно от 50 до 85% или приблизительно от 60 до 80%.

[0260] Настоящее изобретение может включать комбинацию любых из этих различных характерных признаков или вариантов осуществления, которые выше и/или ниже представлены в любых формулировках и/или пунктах. Любая комбинация раскрытых признаков в данном описании считается частью настоящего изобретения и никакого ограничения не подразумевается относительно комбинируемых признаков.

[0261] Заявители специально включили в данное описание полное содержание всех цитируемых ссылок. Кроме того, когда количество, концентрация, или другое значение, или параметр приведены в виде интервала, предпочтительного интервала или перечня верхних предпочтительных значений и нижних предпочтительных значений, это следует понимать, как однозначное раскрытие всех интервалов, образованных из любой пары любой верхней границы интервала или предпочтительного значения и любой нижней границы интервала или предпочтительного значения, независимо от того, раскрыты или нет такие интервалы отдельно. Когда в данном документе приведен интервал численных значений, если не указано иное, интервал, как считают, включает их крайние точки и все целые числа и дробные числа в пределах интервала. Не предполагается, что объем изобретения ограничен конкретными значениями, перечисленными при определении интервала.

[0262] Другие варианты осуществления настоящего изобретения будут очевидны для специалистов в данной области техники из рассмотрения настоящего описания и при реализации настоящего изобретения, раскрытого в данном документе. Имеется в виду, что настоящее описание и примеры следует рассматривать как иллюстративные только с учетом истинного объема и сути изобретения, на которые указывают приведенная ниже формула изобретения и ее эквиваленты.

#### (57) Формула изобретения

1. Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе, где содержание диоксида кремния в композите составляет, по меньшей мере, 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука диоксида и где диоксид кремния является единственным или основным армирующим агентом, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, полученный вулканизат показывает отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере,  $(-0,024s+b)$ , где  $s$  означает количество диоксида кремния в вулканизируемом эластомерном композите, выраженное в частях на сто массовых частей каучука (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука), и  $b$  имеет значение от 6,3 до 6,8, и имеет свойство:

- a.  $\tan \delta$  60 самое большее  $(0,0022s-c)$ , где  $c$  имеет значение от 0,05 до 0,06;
- b. прочности при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где  $d$  имеет значение от 41 до 41,4; и
- необязательно
- c. относительного удлинения при разрыве (%) \*прочность при растяжении (МПа), по меньшей мере,  $(-211s+e)$ , где  $e=27543$ ; или
- d. содержания диоксида кремния, по меньшей мере, 55 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука

или и с, и d.

2. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 1, в котором вулканизат показывает отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере,  $(-0,024s+b)$ , где b имеет значение 6,8.

5 3. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 1 или 2, в котором вулканизат показывает  $\tan \delta$  60 самое большее  $(0,0022s-c)$ , где с имеет значение 0,06.

4. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-3, в котором вулканизат показывает прочность при растяжении в МПа, по меньшей мере,  $(-0,21s+d)$ , где d имеет значение 41,4.

10 5. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-4, в котором вулканизат показывает отношение  $T300/T100$  самое большее 7.

6. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-5, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 180 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука диоксида кремния.

15 7. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-6, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в вулканизируемом эластомерном композите.

8. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-7, в котором вулканизат показывает  $\tan \delta$  60, по меньшей мере, 0,02.

9. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-8, в котором вулканизат показывает прочность при растяжении самое большее 40 или 35 МПа.

10. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-9, в котором вулканизат показывает относительное удлинение при разрыве (%) \*прочность при  
25 растяжении (МПа) самое большее 21500.

11. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-10, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота.

12. Вулканизированный эластомерный композит, содержащий вулканизат вулканизируемого эластомерного композита по любому из пп. 1-11, необязательно  
30 имеющий индекс набухания приблизительно от 1,80 до 2,20.

13. Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе, где содержание диоксида кремния в композите  
35 составляет, по меньшей мере, 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука диоксида кремния и где диоксид кремния является единственным или основным армирующим агентом, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, он имеет отношение  $T300/T100$ , по меньшей мере,  $(-0,025s+6,2)$ , и имеющий индекс набухания от приблизительно 1,80 до приблизительно 2,20.

40 14. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 13, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 60 масс. ч. диоксида кремния на 100 масс. ч. каучука.

15. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 13 или 14, в котором вулканизат показывает относительное удлинение при разрыве (%) \*прочность при растяжении  
45 (МПа), по меньшей мере,  $(-211s+e)$ , где  $e=27543$  и s означает загрузку диоксида кремния в масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

16. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 13-15, в котором вулканизат показывает отношение  $T300/T100$  самое большее 7.



17. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 13-16, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 180 масс. ч. диоксида кремния на 100 масс. ч. каучука.

18. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 13-17, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в вулканизируемом эластомерном композите.

19. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 13-18, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота.

20. Вулканизируемый эластомерный композит, содержащий обезвоженную влажную маточную смесь диоксида кремния, диспергированного в виде густой суспензии в натуральном каучуковом латексе, где диоксид кремния является единственным или основным армирующим агентом, в котором, когда вулканизируемый эластомерный композит вулканизируют, полученный вулканизат показывает отношение T300/T100, по меньшей мере, 5,5 и tan delta 60 самое большее 0,05, и имеющий индекс набухания от приблизительно 1,80 до приблизительно 2,20.

21. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 20, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 40 масс. ч. диоксида кремния на 100 масс. ч. каучука.

22. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 20 или 21, в котором вулканизат показывает tan delta 60, по меньшей мере, 0,02.

23. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 20-22, в котором вулканизат показывает отношение T300/T100 самое большее 7.

24. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 20-23, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит, по меньшей мере, 55 масс. ч. диоксида кремния на 100 масс. ч. каучука.

25. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 20-24, в котором вулканизируемый эластомерный композит содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в вулканизируемом эластомерном композите.

26. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 20-25, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г, измеренную по адсорбции азота.

27. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы, содержащее, по меньшей мере, 40 частей на 100 массовых частей каучука (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) диоксида кремния, диспергированного в натуральном каучуке, и, по меньшей мере, 40% масс. водной рабочей жидкости, где изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы показывает относительное удлинение при разрыве, по меньшей мере, приблизительно 100%.

28. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по п. 27, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы показывает относительное удлинение при разрыве приблизительно от 100 до 600%.

29. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по п. 27 или 28, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит приблизительно от 40 до 180 масс. ч. диоксида кремния на 100 масс. ч. каучука.

30. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому из пп. 27-29, в котором диоксид кремния содержит осажденный диоксид кремния, имеющий площадь поверхности приблизительно от 20 до 450 м<sup>2</sup>/г.

5 31. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому из пп. 27-30, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит до 10% масс. углеродной сажи относительно общей массы армирующих частиц в изделии из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы.

10 32. Изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы по любому из пп. 27-31, в котором изделие из твердой, содержащей диоксид кремния, непрерывной каучуковой фазы содержит приблизительно от 40 до 90% масс. воды.

15 33. Вулканизируемый эластомерный композит по п. 19, в котором млечный сок очищен от шлака, или химически или ферментативно модифицирован, или содержит добавленный аммиак.

34. Вулканизируемый эластомерный композит по любому из пп. 1-11, 13-19 и 20-26, в котором диоксид кремния представляет собой осажденный диоксид кремния.

20

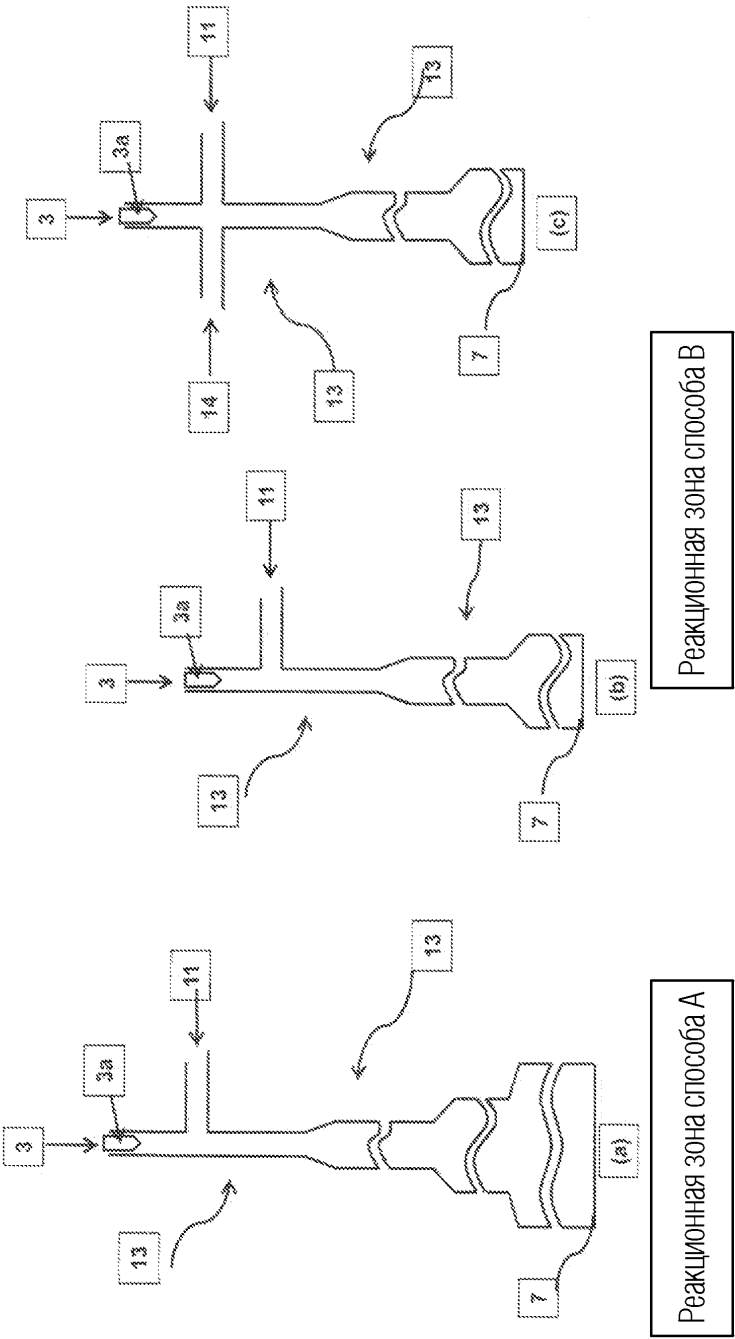
25

30

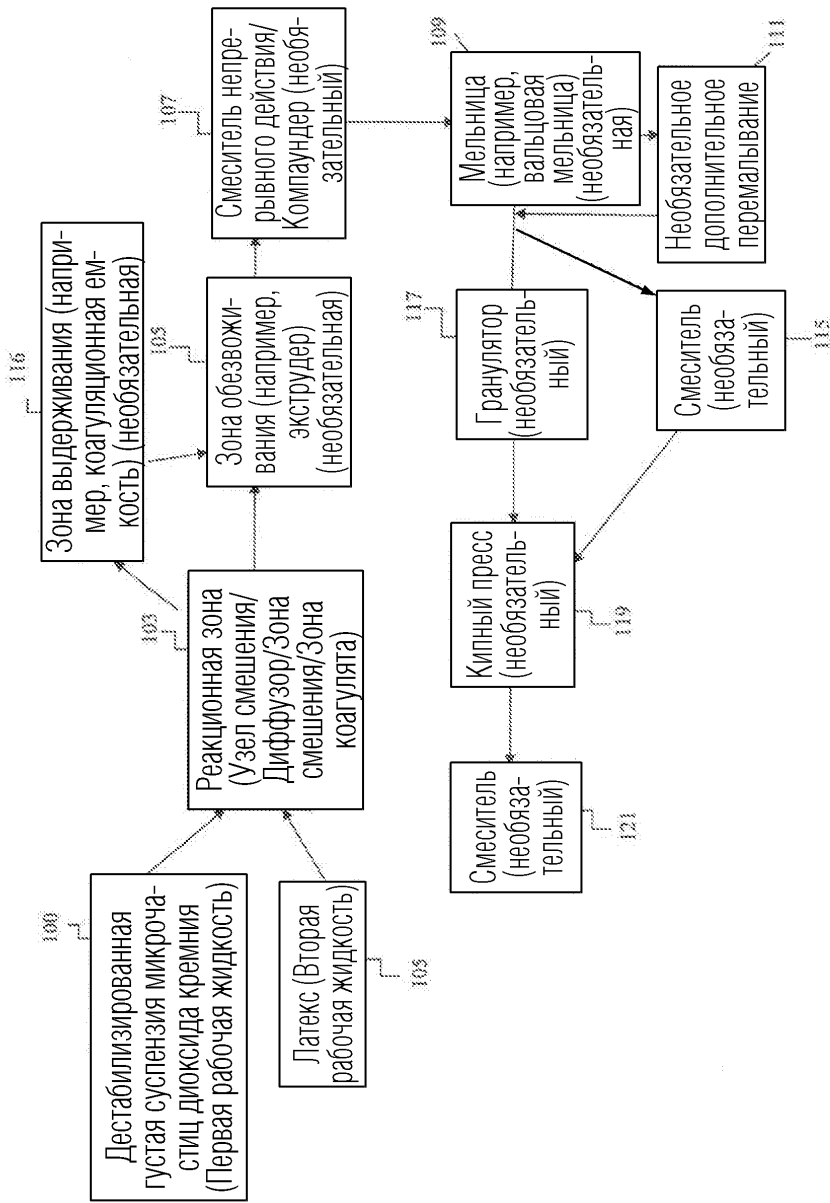
35

40

45

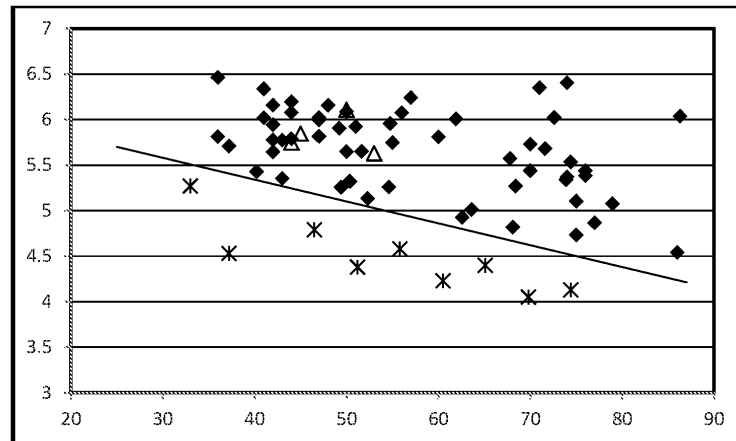


ФИГ. 1

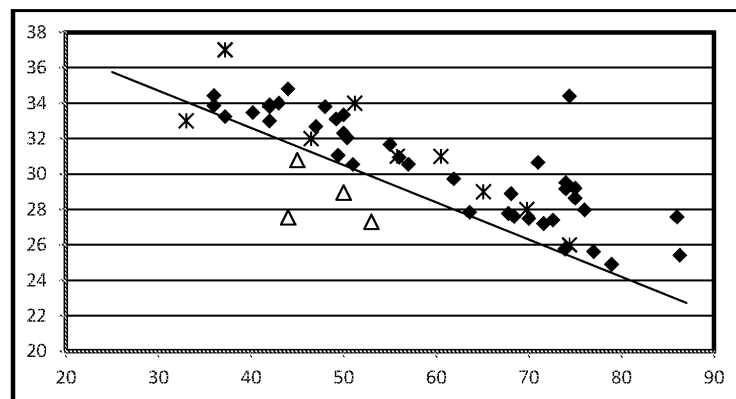


ФИГ. 2

3/6

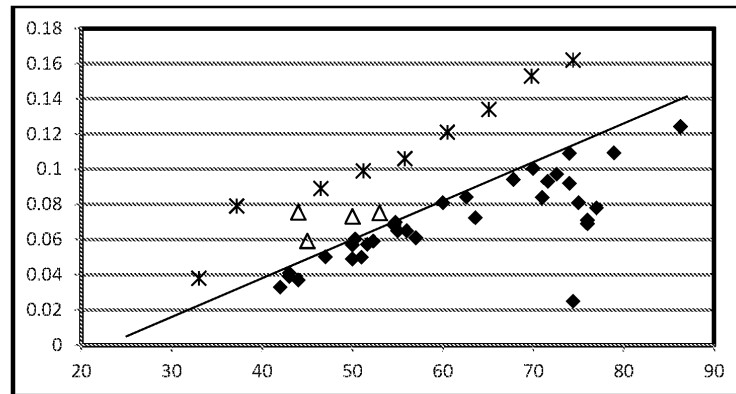


ФИГ. 3А

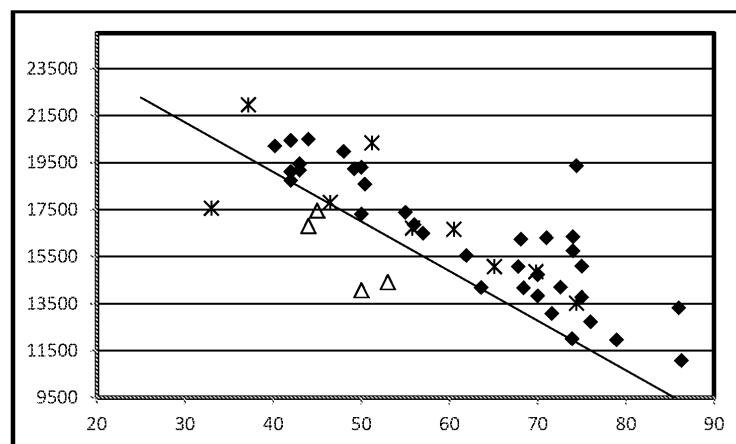


ФИГ. 3В

4/6

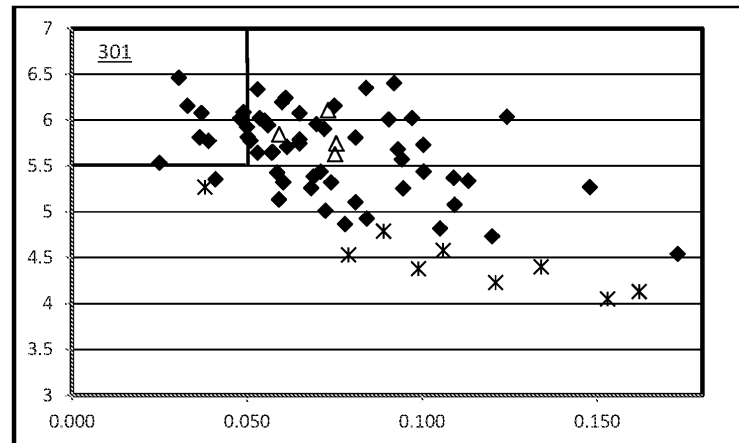


ФИГ. 3С

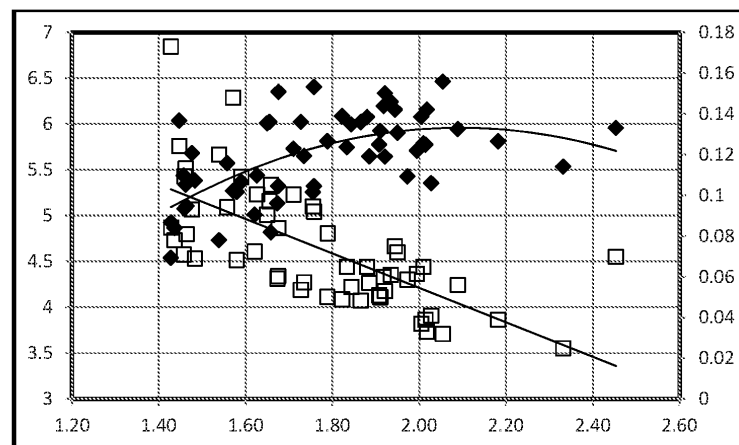


ФИГ. 3D

5/6

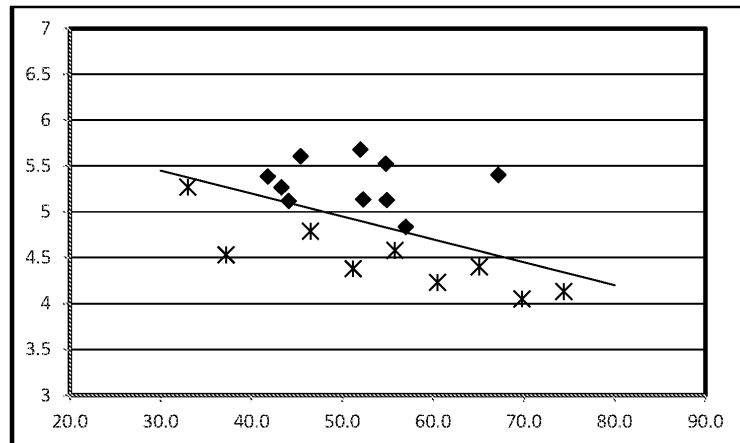


ФИГ. 4



ФИГ. 5

6/6



ФИГ. 6