



(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: 11 2016 003 168.8  
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2016/042102  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2017/011561  
(86) PCT-Anmeldetag: 13.07.2016  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: 19.01.2017  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 12.04.2018  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 08.08.2024

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

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

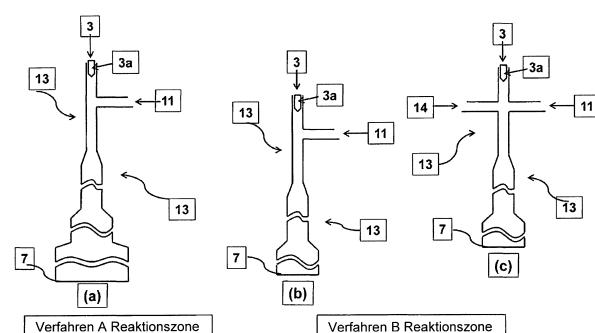
(30) Unionspriorität: 62/192,891 15.07.2015 US 62/294,599 12.02.2016 US	Billerica, Mass., US; Adler, Gerald D., Billerica, Mass., US; McDonald, Duane G., Cambridge, Mass., US; Grosz, Ron, Billerica, Mass., US; Morris, Michael D., Billerica, Mass., US
(73) Patentinhaber: <b>Cabot Corporation, Boston, Mass., US</b>	(56) Ermittelter Stand der Technik:
(74) Vertreter: <b>Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE</b>	DE 11 2011 103 093 T5 US 2012 / 0 259 035 A1 US 2015 / 0 038 617 A1 US 3 700 620 A
(72) Erfinder: <b>Xiong, Jincheng, Billerica, Mass., US; Green, Martin C., Billerica, Mass., US; Williams, William R., Charlotte, N.C., US; Fomitchev, Dmitry,</b>	

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES SILICA-ELASTOMERKOMPOSITS, UND DIESES  
ENTHALTENDE PRODUKTE**

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

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, umfassend eine destabilisierte Dispersion von Silica in Teilchenform, wobei das erste Fluid eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV besitzt und 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica, bezogen auf das Gewicht des ersten Fluids, enthält, wobei das Silica ohne Trocknung des Silicas auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40%, bezogen auf das Gewicht, erhalten wurde; und
- (b) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, umfassend Elastomerlatex;
- (c) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu ergeben;
- (d) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen,

um einen Strom einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.



## Beschreibung

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

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

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

**[0004]** Zusätzlich zu Trockenmischtechniken ist es bekannt, einen Elastomerlatex oder eine Polymerlösung und eine Ruß- oder Silicaaufschämmung einem Rührbehälter zuzuführen. Solche „nassen Masterbatch“-Techniken können mit Naturkautschuklatex und emulgierten synthetischen Elastomeren, wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), verwendet werden. Während diese Nasstechnik vielversprechend ist, wenn der Füllstoff Ruß ist, stellt diese Nasstechnik, wenn der Füllstoff Silica ist, eine Herausforderung für die Erzielung eines annehmbaren Elastomerkomposit dar. Spezifische Techniken zur Herstellung von nassem Masterbatch, wie dem in US 6,048,923 A offenbarten, waren nicht wirksam zur Herstellung von Elastomerkompositen, die Silicateilchen als einziges oder hauptsächliches Verstärkungsmittel verwenden.

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

**[0006]** US 2015/0 038 617 A1, US 2012/0 259 035 A1 und US 3 700 620 A beschreiben die Herstellung eines Masterbatch von Dien-Elastomer und Silica, in absatzweisen Verfahren durch normales Mischen. Gemäß diesen Verfahren wird eine Silica-Dispersion hergestellt und mit dem Elastomer-Latex in Anwesenheit eines Metallsalzes in Kontakt gebracht. Die SilicaAggregate in der wässrigen Dispersion werden stabilisiert.

**[0007]** Demgemäß besteht ein Bedarf, Verfahren zu verbessern, die Silica in Elastomerkomposite in einem nassen Masterbatch-Verfahren einarbeiten, wie zum Beispiel eines, das die Vereinigung von zwei Fluiden unter kontinuierlichen Hochenergie-Aufprallbedingungen verwendet, um ein akzeptables Elastomerkomposit zu erhalten, das Silicateilchen als einziges oder Hauptverstärkungsmittel umfasst, wie in den US-Patentanmeldungen Nr. 62 / 192,891 (WO 2017/011548 A1) und 62 / 294,599 (WO 2017/011561 A1) beschrieben.

Nun wurden weitere Verbesserungen entwickelt, um die Herstellung von teilchenförmigem Silica in die Herstellung von Elastomerkompositen in nassen Masterbatch-Verfahren zu integrieren, wobei Silica-Trocknungs-schritte eliminiert werden.

**[0008]** Gefälltes Silica wird im Allgemeinen durch Ansäuern einer Lösung von Silicat hergestellt, was zu Polymerisation, Keimbildung und Wachstum von Silicateilchen in einem wässrigen Medium führt. Die wachsenden Teilchen können kollidieren, was zu einer Aggregation führt, die durch weitere Abscheidung von Silica auf Teilchenoberflächen konsolidiert werden kann. Die endgültige Größe, Oberfläche und Struktur der Teilchen wird durch Steuern der Silicatkonzentration, der Temperatur, des pH-Werts und des Metallionengehalts gesteuert. Am Ende des Teilchenbildungsverfahrens wird eine wässrige Aufschlämmung von Teilchen erhalten. Diese Aufschlämmung wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen, die üblicherweise eine Filtration umfasst, beispielsweise mittels einer Filterpresse, eines Bandfilters oder eines Vakuumfilters. Die filtrierten Teilchen werden dann gewaschen, um Salz und andere lösliche Substanzen zu entfernen, und weiter filtriert, um einen Filterkuchen zu ergeben. Der Filterkuchen enthält typischerweise 60 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 40 Gew.-% Silica auf der Basis des Gesamtgewichts des Filterkuchens. Ein typisches Herstellungsverfahren ist in US 7,250,463 B2 beschrieben.

**[0009]** Herkömmlicherweise wird der feuchte Filterkuchen in Öfen oder rotierenden Trocknern relativ langsam getrocknet. Auf diese Weise hergestelltes Silica wird im Allgemeinen als schwer in Kautschuk dispergierbar angesehen. Ein alternativer Trocknungsvorgang beinhaltet ein schnelles Aufheizen auf hohe Temperaturen für eine kurze Zeitspanne, beispielsweise in einem Sprühtrockner. Auf diese Weise hergestelltes ausgefälltes Silica ergibt im allgemeinen eine viel bessere Dispergierbarkeit in Kautschuk. Es wird angenommen, dass während des herkömmlichen Trocknens eine Kombination von hohen Kapillarkräften, die durch dünne Wasserschichten ausgeübt werden, und chemischen Reaktionen zwischen Silanolgruppen auf benachbarten Teilchen zu kompakten Agglomeraten mit starken Bindungen zwischen Teilchen führt. Die bedeutendste chemische Reaktion ist eine Kondensation, die zu Siloxanbindungen führt. Diese Reaktion wird durch Wärme und durch Entfernung von Wasser beschleunigt. Die starken Bindungen, die zwischen den Teilchen gebildet werden, können während des Kautschukmischens nicht leicht gebrochen werden, und daher neigt die Dispersion dazu, schlecht zu sein. Während des Schnelltrocknungsverfahrens ist die Verweilzeit der Teilchen bei hoher Temperatur viel kürzer, wodurch weniger Zeit für die Teilchenumlagerung oder -verdichtung und weniger Kondensationsreaktionen zur Verfügung steht. Dies führt zu einer geringeren Anzahl von Bindungen oder starken Kontakten zwischen Silicateilchen und daher zu einer besseren Kautschukdispersion. Es wird jedoch nicht angenommen, dass die Bindung von Silicateilchen an andere Silicateilchen in dem schnell trocknenden Verfahren vollständig eliminiert wird, lediglich im Vergleich zu dem herkömmlichen Verfahren reduziert ist.

**[0010]** Daher wäre es sehr vorteilhaft, wenn ein Verfahren entwickelt werden könnte, das das Ausmaß der Trocknung des Silicas vor seiner Einarbeitung in Kautschuk (Elastomere) vermeidet oder reduziert. Die Vorteile würden nicht nur ein Elastomerkomposit mit besserer Qualität liefern, das mit Silica verstärkt ist, sondern auch Einsparungen in den Gesamtprozessen, die Silica verwenden, da die Zeit und die Kosten der Trocknung des Silicas vor seiner Verwendung vermieden oder verringert werden können.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

**[0011]** Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verfahren zum Herstellen von Elastomerkompositen unter Verwendung eines nassen Masterbatch-Verfahrens, das die Verwendung von Silica, wie es hergestellt wird, in Nassform oder Silica, das vor dem Dispergieren in dem Elastomer nicht getrocknet wurde, ermöglicht und dennoch wünschenswerte Silica-Elastomer-Komposite liefert.

**[0012]** Um diese und andere Vorteile zu erreichen, und in Übereinstimmung mit den Zwecken der vorliegenden Erfindung, wie hierin verkörpert und breit beschrieben, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Herstellen eines Elastomerkomposites in einem nassen Masterbatch-Verfahren, umfassend:

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, umfassend eine destabilisierte Dispersion von Silica in Teilchenform, wobei das erste Fluid eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV besitzt und 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica, bezogen auf das Gewicht des ersten Fluids, enthält, wobei das Silica ohne Trocknung des Silicas auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40%, bezogen auf das Gewicht, erhalten wurde; und
- (b) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, umfassend Elastomerlatex;

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

(d) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, um einen Strom einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.

**[0013]** Das Vereinigen ist derart, dass das Silica innerhalb des Elastomerlatex dispergiert wird und parallel (oder fast parallel) der Elastomerlatex von einem flüssigen in einen festen oder halbfesten Elastomerkomposit umgewandelt wird, beispielsweise in eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase. Dies kann beispielsweise in zwei Sekunden oder weniger, wie einem Bruchteil einer Sekunde, geschehen, da das eine Fluid auf das andere Fluid mit ausreichender Energie auftrifft, um die einheitliche und innige Verteilung von Silicateilchen in dem Elastomer zu bewirken. Die Verwendung einer destabilisierten Dispersion von Silica, die zuvor nicht getrocknet wurde, ermöglicht in diesem Masterbatch-Verfahren die Bildung eines Elastomerkomposit mit wünschenswerten Eigenschaften.

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

**[0015]** Es versteht sich, dass sowohl die vorangehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende detaillierte Beschreibung nur beispielhaft und erläuternd sind und eine weitere Erklärung der beanspruchten vorliegenden Erfindung liefern sollen.

**[0016]** Die beigefügten Zeichnungen, die in dieser Anmeldung enthalten sind und einen Teil von ihr bilden, veranschaulichen verschiedene Merkmale der vorliegenden Erfindung und dienen zusammen mit der Beschreibung dazu, die Prinzipien der vorliegenden Erfindung zu erläutern.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

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

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

**Fig. 3** ist ein Blockdiagramm verschiedener optionaler Schritte, die auftreten können, um Silica zuzuführen, das bei der Bildung des Silica-Elastomer-Komposit der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

**[0017]** Die vorliegende Erfindung betrifft die selektive und strategische Einführung von Silica, wie es in nasser oder niemals getrockneter Form hergestellt wird, in einen Elastomerlatex in einem integrierten, kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen, schnellen, nassen Masterbatch-Verfahren. Ausgewählte Schritte in dem halbkontinuierlichen Verfahren können als Batch-Verfahren durchgeführt werden. Dieses Verfahren kann in einer halbbegrenzten Reaktionszone, wie einer röhrenförmigen Mischkammer oder einer anderen Mischkammer einer Vorrichtung, die zur Durchführung eines solchen Verfahrens unter kontrollierten Volumenstrom- und Geschwindigkeitsparametern geeignet ist, durchgeführt werden, was zu vorteilhaften Eigenschaften führt, die nur durch diesen selektiven und strategischen Einsatz von Silica erreicht werden. Wie hier im Detail erläutert wird, verwendet die vorliegende Erfindung gemäß „selektiv“ eine destabilisierte Dispersion von Silica. Und gemäß „strategischer“ Einführung verwendet die vorliegende Erfindung mindestens zwei getrennte Fluide, ein Fluid, das einen Elastomerlatex enthält, und ein anderes Fluid, das die destabilisierte Dispersion von teilchenförmigem Silica enthält. Die zwei Fluide können in eine Reaktionszone gepumpt oder überführt werden, beispielsweise in eine halbbegrenzte Reaktionszone. Die zwei Fluide können unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter ausgewählten Volumenstrom- und Geschwindigkeitsbedingungen vereinigt werden.

**[0018]** Das Vereinigen unter Druck mit ausgewählten unterschiedlichen Geschwindigkeitsbedingungen ist ausreichend energiereich, dass das Silica innerhalb von zwei Sekunden oder weniger, beispielsweise in Milli-

sekunden, innerhalb des Elastomerlatex verteilt werden kann, und der Elastomerlatex wird von einer flüssigen in eine feste Phase umgewandelt, wie etwa zu einem Silica-Elastomer-Komposit in Form einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase.

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

- (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, umfassend eine destabilisierte Dispersion von Silica, und Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms eines zweiten Fluids, umfassend Elastomerlatex, wobei das Silica ein Gew.-% Silica von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Gewicht des ersten Fluids, und wobei das Silica niemals zuvor auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40 Gew.-% getrocknet wurde, wobei das erste Fluid eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV besitzt;
- (b) Einstellen der Volumenströme des ersten Fluids und des zweiten Fluids unter Bildung eines Elastomerkomposit mit einem Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr; und
- (c) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms (beispielsweise in einer halbbegrenzten Reaktionszone) mit ausreichender Wucht, um das Silica in dem Elastomerlatex zu verteilen, um einen Strom einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten. Das Verfahren wandelt den Elastomerlatex von einer Flüssigkeit in einen Strom einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase um. Die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann als ein im Wesentlichen kontinuierlicher Strom der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase gewonnen werden.

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

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

**[0022]** Wie hierin verwendet, bedeutet „nasses Silica“ oder „niemals getrocknetes Silica“, dass das Silicamatериал, das dem nassen Masterbatch-Verfahren der vorliegenden Erfindung zugeführt wird, keinem Trocknungsschritt oder Wasserentfernungsschritt unterzogen wurde, der den Feststoffgehalt des Silicamaterials auf mehr als 40 Gew.-% erhöht, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silicamaterials (z. B. eine Silicadispersion oder das Silicareaktionsmedium oder der Silicafilterkuchen). Mit anderen Worten, das Silica, das in den Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, hat einen Gehalt an Wasser oder anderem wässrigen Fluid von mindestens 60 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Silicamaterials) und kann daher als nasses Silica oder niemals getrocknetes Silica angesehen werden.

**[0023]** Für die Zwecke der Erfindung und wie hierin verwendet, ist „Filterkuchen“ eine Bezugnahme auf einen Silicakuchen, der durch Filtrieren des Produkts einer Silicafällungsreaktion erhalten wird, und wird als halbfestes Produkt oder Pulpe betrachtet. Der Filterkuchen kann als nicht schlammiges Produkt angesehen werden. Der Filterkuchen erscheint visuell als ein Feststoff und nicht als eine Aufschlämung. Der Filterkuchen kann visuell eine Brei-Konsistenz aufweisen oder haben. Der Filterkuchen kann einen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen und weist ihn im Allgemeinen auf, wobei der Wassergehalt im Allgemeinen unter 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Filterkuchens, liegt. Obwohl der Ausdruck „Filterkuchen“ verwendet wird, muss die Bildung dieses Produkttyps nicht notwendigerweise durch Filtrieren erreicht werden, sondern kann durch andere Feuchtigkeit entfernende Verfahren oder Techniken erreicht werden, obwohl das Filtern im Allgemeinen der bevorzugte Prozess ist, um die Konsistenz eines Filterkuchens zu erhalten. Der Filterkuchen kann einen Wassergehalt von 60 Gew.-% bis 90 Gew.-% aufweisen, was von 65 Gew.-% bis 85 Gew.-% oder von 70 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Filterkuchens, reicht.

**[0024]** Für die Zwecke der Erfindung und wie hierin verwendet, bedeutet „Dispersion“ eine stabile Suspension von festen Teilchen in wässrigem Fluid, wobei die Ladung an der Oberfläche der Teilchen eine Teilchen-

agglomeration verhindert und die Dispersion durch eine Zeta-Potential-Magnitude von größer als oder gleich 30 mV gekennzeichnet ist.

**[0025]** Das Zeta-Potential wird verwendet, um die Stabilität von geladenen Teilchen, wie z. B. Silicateilchen, zu messen, die in einem Fluid dispergiert sind. Die Messung des Zeta-Potentials kann eine Varianz von beispielsweise +/- 2 mV haben, und wie hierin verwendet, bezieht sich die Zeta-Potential-Magnitude auf den Absolutwert der Zahl, z. B. hat ein Zeta-Potential-Wert von minus 30 mV eine größere Magnitude als ein Zeta-Potential-Wert von minus 10 mV.

**[0026]** Wie hierin verwendet, bedeutet „destabilisierte Dispersion“ eine Suspension von festen Teilchen in einem wässrigen Fluid, wobei die Ladung an der Oberfläche der Teilchen durch die Anwesenheit eines Mittels oder durch Behandlung der festen Teilchen reduziert wurde, und ist gekennzeichnet durch eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV oder bevorzugter ein Zeta-Potential von weniger als 28 mV oder weniger als 25 mV. Das wässrige Fluid kann Wasser, ein mit Wasser mischbares Fluid (z. B. Alkohol oder Ether), ein teilweise mit Wasser mischbares Fluid oder eine Mischung von Fluiden sein, die mindestens ein mit Wasser mischbares oder teilweise mit Wasser mischbares Fluid enthält.

**[0027]** Wie hierin verwendet, bedeuten die Ausdrücke „Silicaaufschämmung“ und „Dispersion“ eine Dispersion von Silica in einem wässrigen Fluid, wobei die Ladung an der Oberfläche des Silicas eine Teilchenagglomeration verhindert und die Dispersion durch einen Zeta-Potential-Wert mit einer Magnitude von mindestens 30 mV gekennzeichnet ist. Eine Silicaaufschämmung oder -dispersion kann durch Behandlung mit genügend Mittel(n) oder durch Behandlung des Silicas destabilisiert werden, um die Ladung auf der Oberfläche des Silicas zu reduzieren, und die resultierende destabilisierte Silicaaufschämmung (oder destabilisierte Silicadispersion) ist durch eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV gekennzeichnet.

**[0028]** Wie hierin verwendet, sollen die Ausdrücke „einheitlich“ und „gleichmäßig“ herkömmlicherweise für den Fachmann bedeuten, dass die Konzentration einer Komponente, beispielsweise eines teilchenförmigen Füllstoffs, in einem beliebigen gegebenen Bruchteil oder Prozentanteil (z. B. 5%) eines Volumens das gleiche ist (z. B. innerhalb von 2%) wie die Konzentration dieser Komponente im Gesamtvolumen des betreffenden Materials, z. B., Elastomerkomposit oder Dispersion. Der Fachmann wird in der Lage sein, die statistische Einheitlichkeit des Materials, falls erforderlich, mittels Messungen der Konzentration der Komponente unter Verwendung mehrerer Proben zu überprüfen, die von verschiedenen Stellen (beispielsweise nahe der Oberfläche oder tiefer in der Masse) genommen werden.

**[0029]** Wie hierin verwendet, bedeutet ein „Silica-Elastomer-Komposit“ ein Masterbatch (eine Vormischung aus verstärkendem Material, Elastomer und verschiedenen optionalen Additiven, wie Extenderöl) aus kohärentem Kautschuk, umfassend eine verstärkende Menge (z. B. 15 phr bis 180 phr) von dispergiertem Silica. Das Silica-Elastomer-Komposit kann wahlweise weitere Komponenten, wie Säure, Salz, Antioxidationsmittel, Antiabbaumittel, Haftvermittler, geringe Mengen (z. B. 10 Gew.-% oder weniger der gesamten Teilchen) anderer Teilchen, Verarbeitungshilfsmittel und / oder Extenderöl, oder irgendwelche Kombinationen davon enthalten.

**[0030]** Wie hierin verwendet, bedeutet eine „feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase“ ein Komposit mit einer kontinuierlichen Kautschukphase und einer einheitlich dispergierten Phase von Silica und beispielsweise bis zu 90 Gew.-% wässrigem Fluid. Die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann in Form eines kontinuierlichen Seils oder Wurms vorliegen. Wenn diese Artikel komprimiert werden, wird Wasser freigesetzt. Die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann wahlweise weitere Komponenten, wie Säure, Salz, Antioxidationsmittel, Haftvermittler, geringe Mengen anderer Teilchen (z. B. 10 Gew.-% oder weniger der gesamten Teilchen) und / oder Verarbeitungssöl, oder irgendwelche Kombinationen davon enthalten.

**[0031]** Wie hierin verwendet, bedeutet eine „halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase“ ein Komposit mit einer pastenartigen Konsistenz mit einer Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Das halbfeste Produkt hat eine kontinuierliche Phase aus Kautschuk mit eingeschlossenem Silica, das einheitlich in der gesamten Kautschukphase verteilt ist. Die halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase bleibt kohärent und verdrängt Wasser unter Beibehaltung des Feststoffgehalts bei weiterer Handhabung in einem oder mehreren nachfolgenden Arbeitsgängen, die ausgewählt sind, um das pastenartige oder gelartige Material zu einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu entwickeln.

**[0032]** Wie hierin verwendet, ist ein „kohärentes“ Material ein Material, das in einer im Wesentlichen einheitlichen Form existiert, die durch die Adhäsion vieler kleinerer Teile erzeugt wurde, wie eine elastische, feste Kautschukmasse, die durch das Anhaften vieler kleiner Kautschukteilchen aneinander erzeugt wird.

**[0033]** Wie hierin verwendet, ist ein „kontinuierlicher Strom“ ein stetiger oder konstanter Strom eines Fluids ohne Unterbrechung von einer Versorgungsquelle (z. B. Tank). Es versteht sich jedoch, dass vorübergehende Unterbrechungen (z. B. eine Sekunde oder einige Minuten) des Stroms immer noch als ein kontinuierlicher Strom betrachtet werden (z. B. wenn die Versorgung von verschiedenen Versorgungshaltebereichen wie Tanks und dergleichen umgeschaltet wird, oder Ströme unterbrochen werden zur Anpassung an nachgeschaltete Prozesse oder Wartung der Anlage).

**[0034]** Das Elastomerkomposit kann in einem kontinuierlichen Strömungsverfahren hergestellt werden, der eine flüssige Mischung aus Elastomerlatex und destabilisierter Dispersion von Silica umfasst. Jede Vorrichtung oder Apparatur oder jedes System kann verwendet werden, vorausgesetzt, die Vorrichtung, Apparatur oder das System kann so betrieben werden, dass eine flüssige Mischung aus Elastomerlatex und einer destabilisierten Silicadispersion unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter kontrollierten Volumenstrom-, Druck-, und Geschwindigkeitsbedingungen vereinigt werden kann, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, der in **Fig. 1** (a), (b) oder (c) gezeigten Apparatur oder irgendeiner Art von Eduktor oder Ejektor oder irgendeiner anderen Vorrichtung, die angeordnet ist, um einen kontinuierlichen Strom von mindestens zwei Flüssigkeitsströmen unter kontrollierten Volumenstrom-, Druck- und Geschwindigkeitsbedingungen in und durch eine Reaktionszone zu vereinigen. Die in US20110021664, US6048923, WO2011034589, WO2011034587, US20140316058 und WO2014110499 beschriebene Vorrichtung kann auch für die hierin beschriebenen Prozesse verwendet oder angepasst werden. Es können auch Ejektoren und Eduktoren oder Siphone, wie Wasserstrahleduktoren oder Dampfstrahlsiphone verwendet werden (z. B. solche, die im Handel von Schutte & Koerting, Trevose, PA, erhältlich sind).

**[0035]** Die Vorrichtung kann verschiedene Vorratsbehälter, Rohre, Ventile, Zähler und Pumpen umfassen, um den Volumenstrom, den Druck und die Geschwindigkeit zu steuern. Ferner können, wie am Einlass (3) in den **Fig. 1** (a), (b) und (c) gezeigt, verschiedene Arten und Größen von Düsen oder anderen Öffnungsgrößensteuerelementen (3a) verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Silicaaufschämmung zu steuern. Die volumetrische Abmessung der Reaktionszone (13) kann ausgewählt werden, um gewünschte Volumenströme der Fluide und des Elastomerkomposit bereitzustellen. Der Einlass (11), der den Elastomerlatex der Reaktionszone zuführt, kann verjüngt sein, um unterschiedliche Volumenstromraten und -geschwindigkeiten bereitzustellen. Die Vorrichtungen können einen Einlass (11) mit einheitlichem Durchmesser ohne jegliche Verjüngung an der zur Reaktionszone führenden Öffnung aufweisen.

**[0036]** Wie angegeben, ist eine der Verbesserungen der vorliegenden Erfindung die Fähigkeit, Silica in dem ersten Fluid zu verwenden, wobei das Silica niemals auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40 Gew.-% getrocknet wurde, bezogen auf das Gewicht des dem nassen Masterbatch-Verfahren angelieferten Silicamaterials. Mit anderen Worten wird das Silica in Abwesenheit eines Trocknungsschritts erhalten, der den Wassergehalt oder Feuchtigkeitsgehalt auf unter 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silicamaterials, verringert. Mit der vorliegenden Erfindung ist die Fähigkeit, Silica zu verwenden, ohne das Silica einem Trocknungsschritt auszusetzen, der den Wassergehalt auf unter 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silicamaterials, verringert, signifikant. Dies ermöglicht zum Beispiel, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung Silica, zum Beispiel gefälltes Silica, verwendet, während es immer noch ein nasses Silica ist.

**[0037]** Zum Beispiel kann vor dem Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, das eine destabilisierte Dispersion von Silica in partikulärer Form umfasst, das Verfahren der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Bildung eines gefällten Silicas oder anderer Formen von Silica umfassen. Die Schritte können das Ansäuern einer Lösung von Silicat umfassen, um eine wässrige Aufschämmung von gefälltem Silica zu erhalten. Der Schritt kann ferner das Filtrieren der wässrigen Aufschämmung von gefälltem Silica umfassen, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, der einen Wassergehalt von 60 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Filterkuchens, aufweist. Dieser Wassergehalt kann von 65 Gew.-% bis 90 Gew.-%, 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% oder 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% und dergleichen betragen.

**[0038]** Als eine weitere Option kann das Verfahren vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a), der das Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens dem das Silica umfassenden ersten Fluid umfasst, das Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschämmung von gefälltem Silica mit

einer anfänglichen Ionenkonzentration zu erhalten, und dann gegebenenfalls das Einstellen dieser anfänglichen Ionenkonzentration umfassen, um einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Aufschlämmung, zu ergeben. Dieser Feststoffgehalt kann von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% oder von 15 Gew.-% bis 20 Gew.-% betragen. Die Ionenkonzentration kann durch Zugabe einer Säure und / oder eines Salzes zu der wässrigen Aufschlämmung wie nachstehend im Detail beschrieben eingestellt werden. Die wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica kann, mit oder ohne Einstellung der Ionenkonzentration, und gegebenenfalls in Abwesenheit irgendeiner Filterung als das erste Fluid in die Reaktionszone eingespeist werden.

**[0039]** Als eine weitere Option kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a) des Bereitstellens eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, das das Silica enthält, den Schritt des Ansäuerns einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica zu erhalten, und dann, ohne das gefällte Silica zu trocknen, das Einstellen der wässrigen Aufschlämmung des gefällten Silicas auf einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Aufschlämmung, umfassen. Dieser Feststoffgehalt kann wie zuvor von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% oder von 15 Gew.-% bis 20 Gew.-% betragen.

**[0040]** Als eine andere Option kann das Verfahren vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a) das Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlämmung des gefällten Silicas zu erhalten, und dann das Gewinnen des gefällten Silicas in Abwesenheit der Bildung eines Filterkuchens umfassen, wobei das gefällte Silica einen Wassergehalt unter 85 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gefällten Silicas, aufweist. Wie bereits erwähnt, kann das Silica, beispielsweise gefälltes Silica, im Herstellungszustand ohne vorherige Filterkuchentrocknung (nämlich vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a)) und / oder nicht zu irgendeinem Filterkuchen im Voraus geformt, verwendet werden. Dieser Wassergehalt kann von 84,9 Gew.-% bis 60 Gew.-% oder von 80 Gew.-% bis 60 Gew.-% oder von 70 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gefällten Silicas, betragen.

**[0041]** Als eine weitere Option kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung die zusätzlichen Schritte umfassen, vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a) eine Lösung von Silicat anzusäuern, um eine wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica zu erhalten, und dann die wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica zu filtrieren, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, und dann den Filterkuchen mit einer wässrigen Lösung zu verdünnen und die wässrige Aufschlämmung zu bilden, die das erste Fluid wird. Bei dieser Option kann das Filtrieren der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, zu einem Wassergehalt führen, der niedriger als gewünscht ist, und daher ist das Verdünnen des Filterkuchens, um den Wassergehalt der wässrigen Aufschlämmung zu erhöhen, wünschenswert, um diese wässrige Aufschlämmung als das erste Fluid in dem Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposit der vorliegenden Erfindung zu verwenden. Das Filtrieren der wässrigen Aufschlämmung zur Bildung des Filterkuchens und gegebenenfalls das Waschen des Filterkuchens mit einem wässrigen Fluid kann zu einem Filterkuchen mit einem Wassergehalt von beispielsweise 80 Gew.-% bis 40 Gew.-%, wie von 80 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Filterkuchens, führen. Und das Verdünnen dieses Filterkuchens mit einer wässrigen Lösung kann zu einem Wassergehalt der wässrigen Aufschlämmung von 94 Gew.-% bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des ersten Fluids, führen.

**[0042]** Eine weitere Option der vorliegenden Erfindung beinhaltet vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a) die Verwendung von Silica-beschichteten Rußteilchen, wobei das vorliegende Verfahren die Verwendung einer wässrigen Aufschlämmung von mit Silica beschichteten Rußteilchen beinhaltet, die ohne Trocknen des Reaktionsgemisches verwendet werden können, das die Silica-beschichteten Rußteilchen enthält. Mit dieser Option der vorliegenden Erfindung können Silica-beschichtete Rußteilchen hergestellt werden, die im Wesentlichen nasse Silica-beschichtete schwarze Teilchen sind, und anstelle des Durchlaufens des komplexen und teuren Schritts des Trocknens dieses Materials kann es in seinem nassen Zustand in den Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Somit kann als eine Option das Verfahren der vorliegenden Erfindung vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a) die Zugabe einer wässrigen Silicatlösung zu einer wässrigen Aufschlämmung von Rußteilchen, um eine Reaktionsmischung zu bilden, und das Einstellen des pH-Werts der Reaktionsmischung, um Silica auf die Rußteilchen abzuscheiden, und das Bilden einer wässrigen Aufschlämmung von mit Silica beschichteten Rußteilchen einschließen. Ohne Trocknen des Reaktionsgemisches, das die Silica-beschichteten Rußteilchen enthält, kann das Einstellen dieser wässrigen Aufschlämmung, die die mit Silica beschichteten Rußteilchen enthält, auf einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Aufschlämmung, als das erste Fluid in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

**[0043]** Beispiele für die Art des Rußes und die Reaktionsschritte zur Bildung des Silica-beschichteten Rußes können in US 6,541,113 B1 und US 5,679,728 A gefunden werden.

**[0044]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung können die verschiedenen Optionen hinsichtlich der Bildung von gefälltem Silica vor dem nassen Masterbatch-Schritt (a) und der Verwendung des gefällten Silicas im Wesentlichen in einer Form eines feuchten Zustands das Ansäuern einer Lösung von Silicat (z. B. Natrium- oder Kaliumsilicat) umfassen, um die wässrige Aufschlammung von gefälltem Silica zu erhalten, die einen Elektrolyten wie ein Salz enthalten kann. Gefälltes Silica wird üblicherweise kommerziell hergestellt, indem eine wässrige Lösung eines löslichen Metallsilicats, z. B. Alkalimetallsilicats, wie Natriumsilicat, und eine Säure so vereinigt werden, dass kolloidale Teilchen in schwach alkalischer Lösung wachsen und durch die Alkalimetallionen des resultierenden löslichen Alkalimetallsalzes koaguliert werden. Verschiedene Säuren können verwendet werden, einschließlich der Mineralsäuren und / oder Kohlendioxid. In Abwesenheit eines Koagulationsmittels wird Silica bei irgendeinem pH-Wert nicht aus der Lösung ausgefällt. Das Koagulationsmittel, das zur Ausfällung verwendet wird, kann das während der Bildung der kolloidalen Silicateilchen hergestellte lösliche Alkalimetallsalz sein, es kann ein zugegebener Elektrolyt, wie ein lösliches anorganisches oder organisches Salz, sein, oder es kann eine Kombination von beiden sein. Die Abscheidung von Silica auf Aggregaten von zuvor gefälltem Silica wurde als Verstärkung von gefälltem Silica bezeichnet. Es wurde gefunden, dass durch Steuern der Bedingungen der Silicafällung und Verwenden mehrerer Verstärkungsschritte Silicas mit Eigenschaften hergestellt werden können, die sie besonders nützlich zum Verstärken von elastomeren Kompositen machen. Es wurde vorgeschlagen, dass, wenn ausgefälltes Silica getrocknet wird, das Material schrumpft; folglich werden die Porendurchmesser verringert, die Oberfläche verringert und das Hohlraumvolumen verringert. Es wird weiter vorgeschlagen, dass durch ausreichendes Verstärken des Silicas vor dem Trocknen eine offenere Struktur nach dem Trocknen erhalten wird. Es wurde gefunden, dass die Verwendung von Kaliumsilicat als Ersatz für einen Teil oder das gesamte Natriumsilicat zur Herstellung von verstärktem amorphen gefälltem Silica mit niedrigerer Oberfläche führen kann (US 5,605,950 A). Obwohl „Natriumsilicat“ ein bevorzugtes Beispiel ist, versteht es sich, dass jedes Silicat verwendet werden kann und in der Technik gut bekannt ist. Das Silicat kann jede Form aufweisen, wie Disilicate, Metasilicate oder Alkalimetallsilicate, wie Natriumsilicat oder Kaliumsilicat, ist aber nicht darauf beschränkt. Wenn beispielsweise Natriumsilicat verwendet wird, kann das Silicat ein Gewichtsverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  von 2: 1 bis 4: 1 oder von 3: 1 bis 3,7: 1 aufweisen. Der „Ansäuerns“-Schritt kann die Verwendung von einer oder mehreren Säuren, wie starken anorganischen Säuren, umfassen, wie dieser Begriff auf dem Fachgebiet verstanden wird. Beispiele für Säuren können Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, z. B. konzentrierte Schwefelsäure sein oder einschließen. Weitere Beispiele umfassen eine oder mehrere organische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure oder Kohlensäure, ohne darauf beschränkt zu sein. In diesem Verfahren wird ein Sediment (z. B. am Boden eines Reaktionsgefäßes oder Tanks) gebildet. Das Sediment kann das Silicat und mindestens einen Elektrolyten enthalten. Die Menge an Silicat, die in dem Sediment vorhanden ist, kann entweder die für die Reaktion erforderliche Gesamtmenge oder nur ein Teil dieser Menge sein. Der Ausdruck „Elektrolyt“ ist irgendeine ionische oder molekulare Spezies, die sich zersetzt oder dissoziert, wenn sie sich in Lösung befindet, um Ionen oder geladene Teilchen zu bilden. Beispiele für Elektrolyte umfassen Salze, wie Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze. Ein besonderes Beispiel ist das Salz des Ausgangsmaterial-Silicats und der Säure, beispielsweise Natriumsulfat im Fall einer Reaktion zwischen einem Natriumsilicat und Schwefelsäure. Die Konzentration des Elektrolyten im Ausgangssediment kann weniger als 17 g / l betragen, beispielsweise weniger als 14 g / l. Die Konzentration von Silica im Ausgangssediment kann weniger als 100 g  $\text{SiO}_2$  pro Liter, wie beispielsweise weniger als 80 g / l oder weniger als 70 g / l betragen. Wenn die zur Neutralisation verwendete Säure in einer hohen Konzentration, insbesondere über 70%, vorliegt, kann die Reaktion unter Verwendung eines anfänglichen Silicat-Sediments durchgeführt werden, in dem die Konzentration von  $\text{SiO}_2$  weniger als 80 g / l beträgt. Die zweite Stufe des Verfahrens kann die Zugabe von zusätzlicher Säure in das Sediment mit der oben beschriebenen Zusammensetzung umfassen. Die Zugabe dieser zusätzlichen Säure, die zu einer korrelierten Erniedrigung des pH-Werts des Reaktionsmediums führt, kann fortgesetzt werden, bis ein pH-Wert von mindestens 7, wie 7 bis 8, erreicht wird. Sobald dieser Wert erreicht ist und im Falle eines anfänglichen Sediments, das nur einen Teil der erforderlichen Gesamtmenge an Silicat enthält, kann die zusätzliche Säure gleichzeitig mit dem Rest des Silicats eingeführt werden. Die Fällungsreaktion ist im allgemeinen abgeschlossen, wenn das gesamte verbleibende Silicat zugegeben worden ist. Der nächste Schritt kann sein, dass das Reaktionsmedium reifen (altern) gelassen wird, wenn die Fällung vollständig ist, zum Beispiel das Reaktionsmedium 5 Minuten bis 1 Stunde oder mehr reifen gelassen wird. Als eine Option kann zusätzliche Säure zu dem Reaktionsmedium nach der Ausfällung hinzugefügt werden, optional in einer späteren Stufe. Die Säure kann im allgemeinen so lange zugegeben werden, bis ein pH-Wert von 3 bis 6,5 erreicht ist, beispielsweise von 4 bis 6,5. Die Zugabe der Säure erlaubt es, den pH-Wert des Endprodukts Silica auf einen bestimmten gewünschten Wert einzustellen. Die Temperatur des Reaktionsmediums kann von 70 °C bis 98 °C betragen. Die Reaktion kann bei einer konstanten Temperatur im

Bereich von 80 °C bis 95 °C durchgeführt werden. Als Option kann die Temperatur am Ende der Reaktion höher sein als zu Beginn.

**[0045]** Zum Beispiel kann die Temperatur zu Beginn der Reaktion 70 ° bis 95 °C betragen; und kann dann auf einen Bereich von 80 °C bis 98 °C erhöht werden und bis zum Ende der Reaktion auf diesem Niveau gehalten werden. Ein Silica, wie ein gefälltes Silica, das manchmal auch als Silicapulpe beschrieben wird, wird nach der Reaktion erhalten. Das Reaktionsprodukt, das das Silica enthält, kann dann getrennt werden (z. B. eine Flüssig / Fest-Trennung). Eine solche Trennung kann eine Filtration einschließen und optional gefolgt von Waschen. Die Filtration kann durch irgendeine geeignete Technik bewirkt werden, zum Beispiel über eine Filterpresse oder einen Bandfilter oder einen rotierenden Filter unter Vakuum. Die so gewonnene Suspension von gefälltem Silica kann als „Filterkuchen“ angesehen werden. Der Anteil an trockenen Feststoffen in der Suspension zu diesem Zeitpunkt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 24 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Suspension. Als eine Option kann der Filterkuchen einem oder mehreren Mahlschritten oder -vorgängen unterzogen werden.

**[0046]** Dies kann das Überführen des Kuchens in eine Kolloid- oder Kugelmühle einschließen. Ein Mittel zur Verringerung der Viskosität der Suspension beinhaltet die Zugabe von Aluminium, insbesondere in Form von Natriumaluminat, im Stadium des tatsächlichen Zerfalls. Einzelheiten der Bildung von gefälltem Silica unter Verwendung einer Säure und eines Silicats und Filtrierschritts sind beispielsweise in den US 9,068,060 B2, US 7,250,463 B2, US 7,071,257 B2, US 6,013,234 A, US 5,605,950 A und US 5,403,570 A beschrieben.

**[0047]** **Fig. 3** stellt ein Blockdiagramm bereit, das Optionen bereitstellt, wie das Silica, das verwendet wird, um das erste Fluid (das dann beispielsweise in dem in **Fig. 2** gezeigten Verfahren verwendet wird) zu umfassen oder zu bilden, hergestellt werden kann. Die gestrichelt dargestellten Kästchen stellen optionale Schritte oder die Verarbeitung des Silicas dar. Das Verfahren (die Verfahren) in **Fig. 3** kann (können) ein Chargenverfahren oder kontinuierliches Verfahren oder halbkontinuierliches Verfahren sein. Verschiedene Optionen sind in dem Diagramm 200 gezeigt. Zum Beispiel kann eine Silicatlösung 201 mit einer Säure(n) 203 in einem Reaktor 205 vereinigt werden. Silica in der Form von ausgefällttem Silica kann erhalten (rückgewonnen) werden 206, beispielsweise in einem Rückgewinnungstank, einer Schale oder einem Band (nicht gezeigt) zusammen mit einem Elektrolyten wie einem Salz. Als eine Option kann das Silica 206 optional einem Waschschnitt (Waschschriften) 241 unterzogen werden, um zumindest einen Teil oder den größten Teil oder den gesamten Elektrolyten zu entfernen, falls gewünscht. Mit oder ohne den optionalen Waschschnitt 241 kann zu diesem Zeitpunkt das Silica per Pfeil / Route 217 als das erste Fluid in der vorliegenden Anmeldung verwendet werden. Wie in **Fig. 3** gezeigt, kann das Silica von jeder der Optionen einer weiteren Verarbeitung unterzogen werden, wie es in Schritt 237 wiedergegeben ist. Die weitere Verarbeitung des Silicas 237 kann, ohne darauf beschränkt zu sein, eine oder mehrere von Verdünnung (z. B. Zugabe von Wasser oder wässrigem Fluid), Destabilisierung (z. B. Zugabe einer Säure und / oder eines Salzes), Ionenaustausch (z. B. Ersetzen von Na und Sulfationen durch z. B. Ca und Nitrationen) und / oder Diafiltration mit oder ohne Wasser einschließen. Das Rühren und / oder Mahlen 231 als eine Option kann vor und / oder nach dem optionalen „Weiterverarbeitungs“-Schritt 237 erfolgen. Eine beliebige Anzahl von „weiteren Verarbeitungsschritten“ kann an dieser Stelle verwendet werden. Als eine weitere Option kann das Silica (anstelle der Route 217) einem oder mehreren der Schritte 207, 209, 211 und / oder 225 unterzogen werden. Zum Beispiel kann das Silica aus dem Reaktor 205 optional gewaschen 241 werden und / oder kann durch einen Filter gepresst (oder einem oder mehreren Wasserentfernungsverfahren / -techniken unterworfen) 207 und / oder einem Mahlen 209 unterworfen werden und / oder zu einem Wasch- / Verdünnungstank 211 geleitet werden (wo Wasser oder wässriges Fluid 215 bereitgestellt werden kann, um das Silica zu waschen oder zu verdünnen) und / oder einem Mahlen 213 unterzogen werden. Als eine Option kann das Silica von jedem der Schritte 207, 209, 211 oder 213 per Pfeil / Route 219, 221, 223 oder 225, die in **Fig. 3** gezeigt sind, verwendet werden. Wie bei dem Pfeil / Route 217 kann irgendein Pfeil / Route 219, 221, 223 oder 225 einer weiteren Verarbeitung unterzogen werden, wie in Schritt 237 und / oder Schritt 231 dargestellt. Ein oder mehrere Haftvermittler können zu dem Silica in verschiedenen Stufen des Fließdiagramms 243, 245 und / oder 247, das in **Fig. 3** gezeigt ist, zugegeben werden. Wie angegeben, kann das aus einer oder mehreren dieser Stellen / Beschickungen 227 entnommene Silica gegebenenfalls gerührt und / oder einem Mahlen 231 unterzogen werden, um die Silicateilchenagglomeration zu verringern, die Silicateilchengrößeverteilung zu steuern, die Silicaaufschämmung zu fluidisieren, die Viskosität der Silicaaufschämmung zu verringern und / oder um eine bessere Dispersion in der Flüssigkeit zu erhalten und / oder per Schritt 237 weiterverarbeitet werden, um beispielsweise das Silica in der Aufschämmung zu destabilisieren. Als ein Beispiel kann das Silica, das gegebenenfalls per Route 217 entnommen wird, einen Feststoffgehalt von 2 Gew.-% bis 40 Gew.-% aufweisen. Als ein Beispiel kann das Silica, das gegebenenfalls von der Stelle 219 stammt, einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% aufweisen. Als ein Beispiel kann das Silica, das gegebenenfalls von der Stelle

221 genommen wird, einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% aufweisen. Als ein Beispiel kann das Silica, das gegebenenfalls von der Stelle 223 genommen wird, einen Feststoffgehalt von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% aufweisen. Als ein Beispiel kann das Silica, das gegebenenfalls von der Stelle 225 genommen wird, einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% aufweisen. Bei Bedarf kann für jede der Optionen die Zugabe von Wasser oder wässrigem Fluid 229 in die Silicabeschickung 227 eingeführt werden, um den Wassergehalt zu erhöhen (den Feststoffgehalt zu reduzieren), um das erste Fluid mit 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica zu bilden.

**[0048]** In dem Verfahren werden ein Fluid, das einen Elastomerlatex enthält, und ein zusätzliches Fluid, das eine destabilisierte Dispersion von Silica enthält, die zum Beispiel als Strahl unter Druck zugeführt werden, unter kontinuierlichen Strömungsbedingungen und unter ausgewählten Volumenstromraten, Druck und Geschwindigkeiten vereinigt, um die beiden Fluide schnell und innig zu vermischen. Das Vereinigen, zum Beispiel in einem halbbegrenzten Raum unter Druck, ist derart, dass das Silica in dem gesamten Elastomerlatex verteilt wird, und parallel wird der Elastomerlatex von einer Flüssigkeit in eine feste oder halbfeste Phase umgewandelt, d. h. es findet eine Flüssig-Fest-Inversion oder Koagulation des Latex statt, wobei das verteilte Silica und Wasser in dem Kautschuk eingefangen werden und eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in einem kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Strom aus der Reaktionszone (B. von der Öffnung unten (7) in den **Fig. 1 (a) - (c)**) gebildet wird. An diesem Punkt kann das Produkt als ein Elastomerkomposit aus einer kontinuierlichen Kautschukphase, die Silicateilchen enthält, ein Silica-haltiger kohärenter Kautschuk oder ein Silica-Elastomer-Komposit angesehen werden. Es wird angenommen, dass die Silicateilchen zuerst in dem Elastomerlatex verteilt werden müssen, um das gewünschte Produkt zu erhalten, und die Inversion von flüssiger zu fester Phase folgt unmittelbar auf die Silicaverteilung. Mit der kontinuierlichen und extrem schnellen Rate des Vereinigens der Fluide (d. h. weniger als 2 Sekunden, weniger als 1 Sekunde, weniger als 0,5 Sekunden, weniger als 0,25 Sekunden, weniger als 0,1 Sekunden oder in der Größenordnung von Millisekunden) und dem energetischen und innigen Vermischen von relativ kleinen Volumina von Fluiden in der Reaktionszone (z. B. Fluidvolumina in der Größenordnung von 10 bis 500 cm<sup>3</sup>), können die parallelen Schritte der Verteilung der Silicateilchen und der Umwandlung von Flüssigkeit in Festphase des Elastomerlatex fast gleichzeitig geschehen. Die „Reaktionszone“, wie sie hier verwendet wird, ist die Zone, in der das innige Mischen zusammen mit der Koagulation der Mischung auftritt. Die Mischung bewegt sich durch die Reaktionszone und zu einem Auslass (7).

**[0049]** Ein beispielhaftes Verfahren zum Herstellen des Elastomerkomposit umfasst das gleichzeitige Zuführen eines ersten Fluids, das eine destabilisierte Dispersion von Silica umfasst, und eines zweiten Fluids, das ein Elastomerlatexfluid (z. B. Naturkautschuklatexfluid) umfasst, in eine Reaktionszone. Das erste Fluid, das die destabilisierte Dispersion von Silica umfasst, kann mit einer Strömungsgeschwindigkeit bzw. -rate basierend auf seinem Volumen zugeführt werden, und das zweite Fluid, das den Elastomerlatex umfasst, kann mit einer Strömungsgeschwindigkeit bzw. -rate basierend auf seinem Volumen (d. h. Volumenstromraten) zugeführt werden. Die Volumenströme entweder des ersten Fluids, des zweiten Fluids oder sowohl des ersten als auch des zweiten Fluids können so eingestellt oder bereitgestellt werden, dass ein Elastomerkomposit mit einem Silicagehalt von 15 bis 180 Teilen pro hundert Gewicht Kautschuk (phr) erhalten wird (z. B. von 35 bis 180 phr, von 20 phr bis 150 phr, von 25 phr bis 125 phr, von 25 phr bis 100 phr, von 35 bis 115 phr oder von 40 phr bis 115 phr oder von 40 phr bis 90 phr und dergleichen). Das Fluid, das die destabilisierte Dispersion von Silica enthält, kann in einigen Ausführungsformen hierin als das erste Fluid bezeichnet werden. Dieses Fluid ist ein separates Fluid von dem Fluid, das den Elastomerlatex enthält. Jedes Fluid kann durch einen Einlass- oder Injektionspunkt oder durch mehr als einen Einlass- oder Injektionspunkt eingeleitet werden.

**[0050]** Das Volumenstromverhältnis des ersten Fluids (destabilisierte Silicadispersion) zu dem zweiten Fluid (Latexfluid) kann eingestellt werden, um die Bildung des gewünschten Elastomerkomposit zu ermöglichen. Beispiele für solche Volumenstromverhältnisse umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, ein volumetrisches Verhältnis von 0,4: 1 (erstes Fluid zu zweitem Fluid) bis 3,2: 1; von 0,2: 1 bis 2: 1 und dergleichen. Das Volumenstromverhältnis zwischen dem ersten Fluid und dem zweiten Fluid kann durch jedes Mittel oder Verfahren eingestellt werden. Zum Beispiel kann die Volumenstromrate des ersten oder zweiten Fluids oder von beiden eingestellt werden durch a) Erhöhen der Volumenstromrate, b) Verringen der Volumenstromrate und / oder c) Einstellen der Strömungsraten der Fluide relativ zueinander. Druck, der durch physikalische Beschränkungen erzeugt wird, die auf die Strömung des ersten Fluids ausgeübt werden, verursacht die Bildung eines Hochgeschwindigkeitsstrahls, der es ermöglicht, dass die Vereinigung der destabilisierten Silicadispersion mit dem Elastomerlatex schnell erfolgt, beispielsweise in einem Bruchteil einer Sekunde. Als ein Beispiel kann die Zeit, während der zwei Fluide gemischt werden und eine Inversion von flüssiger zu fester Phase auftritt, in der Größenordnung von Millisekunden liegen (z. B. 50 ms bis 1500 ms oder 100 ms bis

1000 ms). Wenn bei einer gegebenen Auswahl von Fluiden die Geschwindigkeit des ersten Fluids zu langsam ist, um die Fluide angemessen zu vermischen, oder wenn die Verweilzeit zu kurz ist, dann kann sich keine feste Kautschukphase und kein fester Produktstrom entwickeln. Wenn die Dauer des Verfahrens zu lang ist, kann sich ein Gegendruck in der Reaktionszone entwickeln und der kontinuierliche Materialfluss gestoppt werden. Wenn die Geschwindigkeit des ersten Fluids zu schnell ist und die Dauer des Verfahrens zu kurz ist, kann sich ebenfalls keine feste Kautschukphase und kein fester Produktstrom entwickeln.

**[0051]** Wie zuvor beschrieben, können die relativen Volumenströme des ersten Fluids (destabilisierte Silicaaufschämmung) und des zweiten Fluids (Latex) eingestellt werden, und wenn mindestens ein Salz als Destabilisierungsmittel verwendet wird, ist es bevorzugt, das Volumenstromverhältnis einer destabilisierten Silicaaufschämmung zu einem Elastomerlatex so einzustellen, dass sie 0,4: 1 bis 3,2: 1 beträgt. Andere Strömungsverhältnisse können verwendet werden.

**[0052]** Wenn mindestens eine Säure als Destabilisierungsmittel verwendet wird, ist es bevorzugt, das Volumenstromverhältnis von destabilisierter Silicaaufschämmung zu Elastomerlatex so einzustellen, dass es 0,2: 1 bis 2: 1 beträgt. Andere Strömungsverhältnisse können verwendet werden.

**[0053]** Der Elastomerlatex kann mindestens eine Base (wie Ammoniak) enthalten, und die destabilisierte Dispersion von Silica kann durch Zugabe von mindestens einer Säure erreicht werden, wobei das Molverhältnis der Säure in dem ersten Fluid (Silica) und der Base (z. B. Ammoniak) in dem zweiten Fluid (Latex) mindestens 1,0 oder mindestens 1,1 oder mindestens 1,2, wie von 1 bis 2 oder 1,5 bis 4,5 beträgt. Die Base kann in einer Vielzahl von Mengen in dem Elastomerlatex vorhanden sein, wie 0,3 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Elastomerlatex) oder anderen Mengen unter oder über diesen Bereich, jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0054]** Die destabilisierte Silicadispersion kann der Reaktionszone vorzugsweise als kontinuierlicher Strahl von eingespritztem Fluid mit hoher Geschwindigkeit, z. B. 6 m / s bis 250 m / s oder 30 m / s bis 200 m / s oder 10 m / s bis 150 m / s oder 6 m / s bis 200 m / s, zugeführt werden, und das Fluid, das den Elastomerlatex enthält, kann mit einer relativ geringeren Geschwindigkeit, z. B. 0,4 m / s, bis 11 m / s oder 0,4 m / s bis 5 m / s oder 1,9 m / s bis 11 m / s oder 1 m / s bis 10 m / s oder 1 m / s bis 5 m / s, zugeführt werden. Die Geschwindigkeiten der Fluide werden zur Optimierung des Mischens zwischen Fluiden und zur schnellen Koagulation von Elastomerlatex gewählt. Die Geschwindigkeit des Elastomerlatex, der in die Reaktionszone eingespeist wird, sollte vorzugsweise hoch genug sein, um eine turbulente Strömung zur besseren Vermischung mit destabilisierter Silicaaufschämmung zu erzeugen. Dennoch sollte die Geschwindigkeit des Elastomerlatex niedrig genug gehalten werden, so dass der Latex nicht durch Scherung koagulieren würde, bevor er gut mit der destabilisierten Silicaaufschämmung vermischt ist. Außerdem sollte die Geschwindigkeit des Elastomerlatex niedrig genug gehalten werden, bevor er in die Reaktionszone eintritt, um ein Verstopfen der Latexzuführleitungen durch eine Koagulation des Latex aufgrund hoher Scherung zu verhindern. In ähnlicher Weise gibt es auch einen optimierten Bereich der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion. Es wird angenommen, dass, wenn die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschämmung zu hoch ist, die Geschwindigkeit der durch Scherung induzierten Agglomeration von Silicateilchen zu hoch sein könnte, um ein adäquates einheitliches Mischen zwischen Silicateilchen und Elastomerlatexteilchen zu ermöglichen.

**[0055]** Scherverdickung durch Agglomeration und Vernetzung von Silicateilchen könnte auch die Turbulenz der destabilisierten Silicaaufschämmung reduzieren und die Vermischung zwischen Silica und Latex nachteilig beeinflussen. Wenn andererseits die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschämmung zu gering ist, kann möglicherweise nicht ausreichend zwischen Silicateilchen und Elastomerlatexteilchen gemischt werden. Vorzugsweise hat mindestens eines der in die Reaktionszone eintretenden Fluide eine turbulente Strömung. Im Allgemeinen wird wegen der viel höheren Viskosität einer typischen destabilisierten Silicadispersion relativ zu einem typischen Elastomerlatex eine viel höhere Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion benötigt, um eine gute Flüssigkeitsdynamik zum Mischen mit dem Elastomerlatex und schnelle Koagulation des Latex zu erzeugen. Ein solcher Hochgeschwindigkeitsstrom der destabilisierten Silicadispersion kann eine Kavitation in der Reaktionszone induzieren, um ein schnelles Mischen von Fluiden und eine Verteilung von Silicateilchen in dem Elastomerlatex zu fördern. Die Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion kann durch Verwendung unterschiedlicher Volumenstromraten oder einer anderen Düse oder Spitze (breiter oder schmäler im Durchmesser) am Einlass (3a), der das erste Fluid mit destabilisierter Silicadispersion einspeist, verändert werden. Unter Verwendung einer Düse zur Erhöhung der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicadispersion kann sie unter einem Druck im Bereich von 206,8 bis 20684 kPa (30 psi bis 3000 psi) oder 206,8 bis 1379 kPa (30 psi bis 200 psi) oder 1379 bis 20684 kPa (200 psi bis 3000 psi) oder

3447 bis 13790 kPa (500 psi bis 2000 psi) oder einem relativen Druck, der mindestens 2 mal höher ist als der Druck, der auf das den Elastomerlatex enthaltende Fluid ausgeübt wird, oder 2 bis 100 mal höher ist, bereitgestellt werden. Das zweite Fluid aus Elastomerlatex kann beispielsweise bei einem Druck im Bereich von 137,9 bis 206,8 kPa (20 psi bis 30 psi) bereitgestellt werden. Der Druck in dem ersten Fluidversorgungssystem kann bis zu 3447 kPa (500 psi) betragen.

**[0056]** Basierend auf den hier beschriebenen Produktionsvariablen, wie der Geschwindigkeit des destabilisierten Silicaaufschämmungsfluids, der Geschwindigkeit des Latexfluids, den relativen Strömungsraten der destabilisierten Silicaaufschämmungs- und Latexfluide, der Konzentration des destabilisierenden Agens wie eines Salzes und / oder einer Säure, der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschämmung, dem Kautschuk-Gewichtsprozentsatz in dem Latex, der Ammoniakkonzentration in dem Latex und / oder dem Säure (falls vorhanden)-zu-Ammoniak-Verhältnis, ist es möglich die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase über einen Bereich von gewünschten Silicagehalten zu steuern, zu erhalten und / oder vorherzusagen. Somit kann der Prozess über einen optimierten Bereich von Variablen betrieben werden. Die a) Geschwindigkeit von einem oder beiden Fluiden, b) das Volumenstromverhältnis der Fluide, c) die destabilisierte Natur des Silicas, d) die Konzentration des teilchenförmigen Silicas, z. B. 6 bis 35 Gew.-%, der destabilisierten Silicadispersion und e) der Trockenkautschukgehalt, z. B. 10 bis 70 Gew.-%, des Latex, kann somit Mischen unter hohen Aufprallbedingungen erlauben, um eine Flüssig-Fest-Inversion des Elastomerlatex zu verursachen und das Silica in dem Latex in einem ausgewählten Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis einheitlich zu dispergieren, und somit einen Strom einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase bilden. Die Rückgewinnung des Stroms von fester oder halbfester Silica-haltiger kontinuierlicher Kautschukphase kann in jeder herkömmlichen Technik zur Gewinnung eines festen oder halbfesten Materialstroms erreicht werden. Die Gewinnung kann ermöglichen, dass der feste oder halbfeste Strom in einen Behälter oder Tank oder eine andere Haltevorrichtung eintritt. Ein solcher Behälter oder Haltetank kann eine Lösung von Salz oder Säure oder beides enthalten, um eine weitere Koagulation des Produkts zu einem elastischeren Zustand zu bewirken. Zum Beispiel kann die Gewinnung den Feststoffstrom zu anderen Verarbeitungsbereichen oder Vorrichtungen zur weiteren Verarbeitung transportieren oder pumpen, von denen hier einige Optionen beschrieben sind. Die Gewinnung kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder chargenweise erfolgen. Das Ausström-Ende der Reaktionszone ist vorzugsweise halbbegrenzt und offen gegenüber der Atmosphäre, und der Strom des festen oder halbfesten Elastomer-komposit wird vorzugsweise bei Umgebungsdruck gewonnen, um einen kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens zu ermöglichen.

**[0057]** Die Strömung einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase kann in Form von mehr oder weniger elastischen, seilartigen „Würmern“ oder Kugelchen vorliegen. Die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann auf 130-150% ihrer ursprünglichen Länge verstreckt werden, ohne zu brechen. In anderen Fällen kann eine halbfeste, Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in Form einer nicht elastischen, viskosen Paste oder eines gelartigen Materials vorliegen, das elastische Eigenschaften entwickeln kann. Das Austragsgut ist jeweils ein zusammenhängender, fließender Feststoff, dessen Konsistenz hoch-elastisch oder leicht elastisch und viskos sein kann. Das Austragsgut von der Reaktionszone kann eine im Wesentlichen konstante Strömung sein, die mit der fortlaufenden Zufuhr des Elastomerlatex und der destabilisierten Dispersion von Silicafluiden in die Reaktionszone einhergeht. Verfahrensschritte, wie die Vorbereitung der Fluide, können als kontinuierliche, halbkontinuierliche oder diskontinuierliche Arbeitsweisen durchgeführt werden. Die resultierende feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann nachfolgenden weiteren Verarbeitungsschritten unterworfen werden, einschließlich kontinuierlicher, halbkontinuierlicher oder diskontinuierlicher Arbeitsweisen.

**[0058]** Die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die in dem Verfahren erzeugt wird, enthält Wasser oder ein anderes wässriges Fluid und gelöste Stoffe aus den ursprünglichen Fluiden und kann zum Beispiel von 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser, oder 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% Wasser oder von 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% Wasser oder von 50 bis 85 Gew.-% Wassergehalt oder von 60 bis 80 Gew.-% Wasser enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stroms des Silica-Elastomer-Komposit. Als eine Option kann dieses Produkt nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen Kautschukphase, die solche Wassergehalte aufweist, geeigneten Entwässerungs- und Knetschritten und Mischschritten unterzogen werden, um die gewünschten Kautschukeigenschaften zu entwickeln und Kautschukmischungen herzustellen. Weitere Details des Verfahrens und anderer Nachverarbeitungsschritte sind nachstehend aufgeführt und können in jeder Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

**[0059]** Eine halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase kann in eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umgewandelt werden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die

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

**[0060]** Der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung bestimmt wenigstens zum Teil die Menge an Silica, die in dem Silica-Elastomer-Komposit vorhanden (z. B. eingefangen und einheitlich in dem Komposit verteilt) sein kann, für eine bestimmte Silicakonzentration in der Silicaaufschlämmung und einen bestimmten trockenen Kautschukgehalt des Latex. Bei niedrigeren ausgewählten Silica / Kautschuk-Zielverhältnissen (z. B. 15 phr bis 45 phr) kann die Konzentration an destabilisierendem Mittel in der Silicaaufschlämmung und schließlich der Silica / Latex-Mischung nicht hoch genug sein, um schnell zu koagulieren und eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu bilden. Darüber hinaus sind das Auswählen von geeigneten Silica- und Kautschukkonzentrationen und geeigneten relativen Fluidströmungsraten, wie hierin beschrieben, Überlegungen zum Bilden des festen oder halbfesten Produkts. Zum Beispiel kann bei relativ niedrigen Volumenstromverhältnissen von destabilisierter Aufschlämmung zu Latex die Menge des destabilisierenden Mittels in der destabilisierten Silicaaufschlämmung nicht ausreichend sein, um eine schnelle Koagulation von Elastomerlatex in der Reaktionszone zu erleichtern. Im Allgemeinen können für einen bestimmten Elastomerlatex geringere Silicabeladungen erreicht werden, indem die Destabilisierung der Silicaaufschlämmung erhöht wird und / oder der Gewichtsprozentanteil an Silica in der destabilisierten Aufschlämmung reduziert wird.

**[0061]** Wenn eine Dispersion von Silica destabilisiert wird, neigen die Silicateilchen dazu, auszuflocken. Wenn eine Dispersion von Silica zu stark destabilisiert wird, kann das Silica aus der Lösung „ausfallen“ und für die Verwendung in bevorzugten Ausführungsformen ungeeignet werden.

**[0062]** Wenn eine Destabilisierung auftritt, werden die Oberflächenladungen auf dem Silica typischerweise nicht vollständig entfernt. Manchmal jedoch, wenn das Silicateilchen oder die Silicadispersion zur Destabilisierung behandelt wird, kann der isoelektrische Punkt (IEP) von einem negativen Zeta-Potential auf einen positiven Zeta-Potential-Wert übergehen. Im Allgemeinen wird für Silica die Nettoladung auf der Oberfläche der Silicateilchen verringert und die Magnitude des Zeta-Potentials wird während der Destabilisierung verringert.

**[0063]** Für höhere Verhältnisse von Silica zu Kautschuk in dem Silica-Elastomer-Komposit kann man höhere Silicakonzentrationen in der destabilisierten Aufschlämmung und / oder ein höheres Volumenstromverhältnis von Silicafluid zu Latexfluid wählen. Sobald die Silicaaufschlämmung destabilisiert und anfänglich mit dem Latexfluid vereinigt ist, kann, wenn die Mischung nicht koaguliert, das Volumenstromverhältnis des ersten Fluids und des zweiten Fluids eingestellt werden, beispielsweise durch Verringern des Volumenstroms von Latex, wodurch effektiv ein höheres Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Elastomerkomposit erhalten wird. In diesem Schritt des Einstellens der Menge an vorhandenem Latex ist oder wird die Menge an Latex eine Menge, die keine übermäßige Verdünnung der Konzentration des destabilisierenden Mittels in der Gesamtmasse bewirkt, so dass das gewünschte Produkt innerhalb der Verweilzeit in der Reaktionszone gebildet werden kann. Um ein gewünschtes Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Elastomerkomposit zu erhalten, sind verschiedene Optionen verfügbar. Als eine Option kann das Ausmaß der Destabilisierung der Silicaaufschlämmung erhöht werden, beispielsweise durch Verringern der Magnitude des Zeta-Potentials der destabilisierten Silicaaufschlämmung (z. B. durch Hinzufügen von mehr Salz und / oder Säure). Oder als eine Option kann die Silicakonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämmung eingestellt werden, zum Beispiel durch Senken oder Erhöhen der Silicakonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämmung. Oder als eine Option kann ein Latex verwendet werden, der einen höheren Kautschukgehalt aufweist, oder ein Latex kann auf einen niedrigeren Kautschukgehalt verdünnt werden, oder die relative Strömungsraten des Latex kann erhöht werden. Oder, als eine Option, können die Strömungsraten und die Öffnungsgröße (wobei jedes die Geschwindigkeit des Fluids (der Fluide) steuern oder beeinflussen kann) oder die relative Orientierung der zwei Fluidströme modifiziert werden, um die Verweilzeit der vereinigten Fluide in der Reaktionszone zu verkürzen oder zu verlängern und / oder die Menge und Art der Turbulenz am Auftreffpunkt des ersten Fluids auf das zweite Fluid zu ändern. Irgendeine oder zwei oder mehr dieser Optionen können verwendet

werden, um die Verfahrensparameter einzustellen und ein Ziel- oder gewünschtes Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Elastomerkomposit zu erhalten.

**[0064]** Die Menge oder der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung ist ein Hauptfaktor bei der Bestimmung, welches Verhältnis von Silica zu Kautschuk in dem Silica-Elastomer-Komposit erreicht werden kann. Ein Destabilisierungsmittel, das zur Destabilisierung von Silica in der Aufschämmung verwendet wird, kann eine Rolle bei der Beschleunigung der Koagulation von Elastomerlatexteilchen spielen, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung mit dem Elastomerlatex in der Reaktionszone gemischt wird. Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit der Latexkoagulation in der Reaktionszone von der Konzentration des destabilisierenden Mittels in den vereinigten Fluiden abhängen kann. Es ist beobachtet worden, dass man bei Durchführung des Verfahrens zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposit unter verschiedenen Bedingungen eine Schwellenkonzentration eines destabilisierenden Mittels bestimmen kann, die in der vereinigten Mischung von Fluiden zum Zeitpunkt des Mischens vorhanden ist, die zum Herstellen einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase wirksam ist. Ein Beispiel für das Auswählen und Einstellen von Verfahrensbedingungen zum Erreichen der Schwellenkonzentration, um eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu erhalten, ist in den nachstehenden Beispielen beschrieben. Wenn die Schwellenkonzentration für eine gegebene Auswahl und Zusammensetzung von Fluiden, Volumenströmen und Geschwindigkeiten nicht erreicht oder überschritten wird, wird im allgemeinen keine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase erzeugt.

**[0065]** Die minimale Menge an Destabilisierung der Silicaaufschämmung wird durch eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV angezeigt (z. B. mit Zeta-Potentialen wie -29,9 mV bis 29,9 mV, -28 mV bis 20 mV, -27 mV bis 10 mV, -27 mV bis 0 mV, -25 mV bis 0 mV, -20 mV bis 0 mV, -15 mV bis 0 mV, -10 mV bis 0 mV). Wenn die Silicaaufschämmung bis in diesen Zeta-Potentialbereich destabilisiert wurde, kann das Silica in der destabilisierten Aufschämmung in eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase eingearbeitet werden, wenn es mit dem Elastomerlatex vereinigt wird.

**[0066]** Während es wünschenswert sein kann, den Latex zu destabilisieren, bevor er mit der Silicaaufschämmung unter Scherbedingungen, wie sie beim kontinuierlichen Pumpen des Latex in die Reaktionszone vorhanden sind, vereinigt wird, ist es schwierig, das Latexfluid vorher zu destabilisieren, ohne eine vorzeitige Koagulation des Latex zu verursachen. Das Destabilisierungsmittel, das in der destabilisierten Silicaaufschämmung verwendet wird, kann jedoch in einer überschüssigen Menge vorhanden sein, um die Destabilisierung des Latex zu verstärken und / oder die Verdünnung des Mittels abzuschwächen, sobald die destabilisierte Silicaaufschämmung und das Latexfluid vereinigt sind. Als eine weitere Option kann bei besonders hohen Silicakonzentrationen (z. B. > 25 Gew.-% Silica in der Silicaaufschämmung) etwas zugesetztes Destabilisierungsmittel getrennt zu der Mischung der destabilisierten Silicaaufschämmung und des Elastomerlatex in der Reaktionszone zugegeben werden, um die Koagulation des Latex zu verstärken.

**[0067]** Ohne an irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass das Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit interpenetrierte kohärente Netzwerke von sowohl Kautschukteilchen als auch Silicaaggregaten in zwei Sekunden oder weniger, wie einem Bruchteil einer Sekunde, bildet, wenn sich die zwei Fluide vereinigen und die Phaseninversion auftritt, was zu einem festen oder halbfesten Material führt, das diese Netzwerke mit eingekapseltem Wasser umfasst. Eine solche schnelle Netzwerkbildung ermöglicht die kontinuierliche Herstellung einer festen oder halbfesten, Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Es wird angenommen, dass die durch Scherung induzierte Agglomeration von Silicateilchen, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung durch eine Einlassdüse läuft, um mit dem Elastomerlatex vereinigt zu werden, zur Erzeugung einer einzigartigen, gleichmäßigen Teilchenanordnung in Kautschuk-Masterbatches und zum Einfangen von Silicateilchen in Kautschuk durch Hetero-Koagulation zwischen Silica und Kautschukteilchen nützlich sein kann. Es wird weiter angenommen, dass es ohne ein solches interpenetriertes Netzwerk möglicherweise kein Komposit aus einer festen oder halbfesten kontinuierlichen Kautschukphase, die dispergierte Silicateilchen enthält, beispielsweise in Form eines Wurms oder fester Stücke, gibt, die 40 - 95 Gew.-% Wasser einkapselt und das gesamte oder das meiste des Silicas in nachfolgenden Entwässerungsverfahren, die Auspressen und mechanische Hochenergiebearbeitung einschließen, beibehält.

**[0068]** Es wird angenommen, dass die Bildung eines Silicanetzwerkes zumindest teilweise aus der durch Scherung induzierten Silicateilchenagglomeration entsteht, wenn die destabilisierte Silicaaufschämmung durch eine unter Druck stehende Düse (3a) mit hoher Geschwindigkeit durch den ersten Einlass (3) in die Reaktionszone (13) gelangt, wie in **Fig. 1** gezeigt. Dieser Prozess wird durch die Verringerung der Stabilität von Silica in der destabilisierten Aufschämmung erleichtert, wenn die Silicaaufschämmung destabilisiert wurde (z. B. durch Behandeln der Silicaaufschämmung mit Salz oder Säure oder beidem).

**[0069]** Es wird angenommen, dass die Flüssig-zu-Fest-Phaseninversion des Latex aus verschiedenen Faktoren resultieren kann, einschließlich scherinduzierter Koagulation durch Mischen mit dem Hochgeschwindigkeitsstrahl aus destabilisierter Silicaaufschämmung, Wechselwirkung der Silicaoberfläche mit den Latexkomponenten, ionischer oder chemischer Koagulation durch Kontakt mit der Destabilisierungsmittel enthaltenden Silicaaufschämmung, und einer Kombination dieser Faktoren. Um ein Kompositmaterial zu bilden, das das interpenetrierte Silicanetzwerk und das Kautschuknetzwerk umfasst, sollten die Geschwindigkeiten jeder Netzwerkbildung sowie die Geschwindigkeit des Mischens abgestimmt sein. Zum Beispiel tritt bei stark destabilisierten Silicaaufschämmungen mit einer hohen Salzkonzentration in der Aufschämmung die Agglomerations- und Netzwerkbildung von Silicateilchen unter Scherbedingungen schnell auf. In diesem Fall werden die Volumenströme und Geschwindigkeiten so eingestellt, dass der Latex eine schnelle Koagulationsrate zur Bildung der interpenetrierten Silica / Kautschuk-Netzwerke aufweist. Die Bildungsraten sind langsamer mit leichter destabilisierten Silicaaufschämmungen.

**[0070]** Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung eines Silica-Elastomer-Komposit umfasst das Zuführen eines kontinuierlichen Stroms eines Fluids, das mindestens Elastomerlatex enthält (manchmal als das zweite Fluid bezeichnet) durch den Einlass 11 (**Fig. 1 (a), (b) und / oder (c)**) zu einer Reaktionszone 13 mit einer Volumenstromrate von 20 l / h bis 1900 l / h. Das Verfahren umfasst ferner das Zuführen eines kontinuierlichen Stroms eines weiteren Fluids, das eine destabilisierte Dispersion von Silica enthält, durch den Einlass 3 (manchmal als das erste Fluid bezeichnet) unter Druck, der mittels Düsen spitzen (in **Fig. 1 bei 3a**) erreicht werden kann, mit einer Volumenstromrate von 30 l / h bis 1700 l / h. Der destabilisierte Zustand der Silicadi spersion und das Auftreffen der zwei Fluidströme (eingeführt an den Einlässen 3 und 11) unter Hochenergiebedingungen, die durch Einführen des ersten Fluids als Hochgeschwindigkeitsstrahl (z. B. 6 m / s bis 250 m / s) erzeugt werden, der auf den Latexstrom mit niedrigerer Geschwindigkeit (z. B. 0,4-11 m / s) auftrifft, der in die Reaktionszone in einem Winkel annähernd senkrecht zu dem Hochgeschwindigkeitsstrahl des ersten Fluids eintritt, ist wirksam, um das Silica mit dem Latexstrom innig zu vermischen, wobei eine gleichmäßige Verteilung von Silica in dem Strom der festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase vom Auslass der Reaktionszone gefördert wird.

**[0071]** Als eine Option kann der Elastomerlatex, der beispielsweise durch den Einlass 11 eingeführt wird, eine Mischung von zwei oder mehr Latices sein, wie zum Beispiel eine Mischung von zwei oder mehr synthetischen Latices. Als eine Option können die Vorrichtungen in den **Fig. 1 (a), (b) und / oder (c)** so modifiziert werden, dass sie einen oder mehrere zusätzliche Einlässe aufweisen, um andere Komponenten in die Reaktionszone einzuführen, wie etwa einen oder mehrere zusätzliche Latices. Zum Beispiel kann in **Fig. 1 (c)** der Einlass 14 verwendet werden, um einen weiteren Latex neben dem Einlass 11 einzuführen. Die eine oder die mehreren zusätzlichen Einlässe können aufeinanderfolgend sein oder aneinander angrenzend oder in irgendeiner Ausrichtung angeordnet sein, solange das Material (z. B. Latex), das durch den Einlass (die Einlässe) eingeführt wird, ausreichend Zeit hat, um dispergiert oder in den resultierenden Strom eingearbeitet zu werden. In der WO2011/034587 stellen die **Fig. 1, 2A und 2B** Beispiele von zusätzlichen Einlässen und deren Ausrichtungen bereit, die hier zur Verwendung mit Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Als ein besonderes Beispiel kann ein Einlass einen Strom einführen, der Naturkautschuk latex einschließt, und ein zusätzlicher Einlass kann einen synthetischen Elastomerlatex einführen, und diese Latexströme werden mit dem Strom der destabilisierten Dispersion von Silica vereinigt, um einen Strom einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu ergeben.

**[0072]** Wenn mehr als ein Einlass für die Einführung von Elastomerlatex verwendet wird, können die Strömungsraten gleich oder voneinander verschieden sein.

**[0073]** **Fig. 2** zeigt ein Beispiel unter Verwendung eines Blockdiagramms verschiedener Schritte, die bei der Bildung des Elastomerkomposit auftreten können. Wie in **Fig. 2** gezeigt, wird die destabilisierte Dispersion von Silica (erstes Fluid) 100 in die Reaktionszone 103 eingeführt und das Fluid, das den Elastomerlatex enthält, (zweites Fluid) 105 wird ebenfalls in die Reaktionszone 103 eingeführt. Als eine Option verlässt ein Strom von fester oder halbfester Silica-haltiger kontinuierlicher Kautschukphase die Reaktionszone 103 und kann optional in eine Haltezone 116 eintreten (z. B. einen Haltebehälter, mit oder ohne Zugabe einer Salz- oder Säurelösung, um die Koagulation von Kautschuk und die Bildung von Silica / Kautschuk-Netzwerken weiter zu verstärken); und kann optional direkt oder nach Umleitung zu einer Haltezone 116 in eine Entwässerungszone 105 eintreten; kann optional in einen kontinuierlichen Mischer / Compounder 107 eintreten; kann optional in eine Mühle (z. B. offene Mühle, auch als Walzenmühle bezeichnet) 109 eintreten; kann zusätzlicher Vermahlung 11 (gleiche oder andere Bedingungen wie Mühle 109) (wie gleicher oder unterschiedlicher Energieeintrag) unterzogen werden; kann optional durch den Mischer 115 gemischt werden und / oder kann unter Verwendung eines Granulators 117 granuliert werden und kann dann gegebenenfalls unter

Verwendung einer Ballenpresse 119 zu Ballen geformt werden und kann gegebenenfalls unter Verwendung eines zusätzlichen Mischers 121 abgebaut werden.

**[0074]** Im Hinblick auf das Silica können eine oder mehrere Arten von Silica oder irgendeine Kombination von Silica(en) in irgendeiner Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Das zur Verstärkung von Elastomerkompositen geeignete Silica kann durch eine Oberfläche (BET) von 20 m<sup>2</sup> / g bis 450 m<sup>2</sup> / g; 30 m<sup>2</sup> / g bis 450 m<sup>2</sup> / g; 30 m<sup>2</sup> / g bis 400 m<sup>2</sup> / g; oder 60 m<sup>2</sup> / g bis 250 m<sup>2</sup> / g; und für Schwerfahrzeugreifenlaufflächen durch eine BET-Oberfläche von 60 m<sup>2</sup> / g bis 250 m<sup>2</sup> / g oder beispielsweise von 80 m<sup>2</sup> / g bis 200 m<sup>2</sup> / g charakterisiert werden. Hochdispergierbares gefälltes Silica kann als Füllstoff in den vorliegenden Verfahren verwendet werden. Unter hochdispergierbarem gefälltem Silica („HDS“) wird jedes Silica verstanden, das eine wesentliche Fähigkeit zur Disagglomeration und Dispergierung in einer Elastomermatrix aufweist. Solche Bestimmungen können in bekannter Weise durch Elektronen- oder Lichtmikroskopie an dünnen Abschnitten des Elastomerkompositen beobachtet werden. Beispiele für handelsübliche Sorten von HDS umfassen Perkasil® GT 3000GRAN Silica von WR Grace & Co., Ultrasil® 7000 Silica von Evonik Industries, Zeosil® 1165 MP und 1115 MP Silica von Solvay S.A., Hi-Sil® EZ 160G Silica von PPG Industries, Inc. und Zeopol® 8741 oder 8745 Silica von JM Huber Corporation. Herkömmliches nicht-HDS-gefälltes Silica kann ebenfalls verwendet werden. Beispiele für handelsübliche Sorten von herkömmlichem gefälltem Silica sind Perkasil® KS 408 Silica von WR Grace & Co, Zeosil® 175GR Silica von Solvay S.A., Ultrasil® VN3 Silica von Evonik Industries, Hi-Sil® 243 Silica von PPG Industries, Inc. und das Hubersil® 161 Silica von JM Huber Corporation. Hydrophobes gefälltes Silica mit an der Oberfläche anhaftenden Silanhaftvermittlern kann ebenfalls verwendet werden. Beispiele für handelsübliche Sorten von hydrophobem gefälltem Silica umfassen Agilon®400, 454 oder 458-Silica von PPG Industries, Inc. und Coupsil-Silicas von Evonik Industries, zum Beispiel Coupsil 6109-Silica.

**[0075]** Typischerweise hat das Silica (z. B. Silicateilchen) einen Silicagehalt von mindestens 20 Gew.-%, mindestens 25 Gew.-%, mindestens 30 Gew.-%, mindestens 35 Gew.-%, mindestens 40 Gew.-%, mindestens 50 Gew.-%, mindestens 60 Gew.-%, mindestens 70 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-%, mindestens 90 Gew.-% oder fast 100 Gew.-% oder 100 Gew.-% oder von 20 Gew.-% bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Teilchens. Beliebige der Silica(s) können chemisch funktionalisiert sein, so dass sie anhaftende oder adsorbierte chemische Gruppen, wie anhaftende oder adsorbierte organische Gruppen, aufweisen. Jede Kombination von Silica(s) kann verwendet werden. Das Silica, das die Silicaaufschämmung und / oder destabilisierte Silicaaufschämmung bildet, kann teilweise oder vollständig ein Silica mit einer hydrophoben Oberfläche sein, das ein hydrophobes Silica oder ein Silica sein kann, das hydrophob wird, indem die Oberfläche des Silicas durch Behandlung (z. B. chemische Behandlung) hydrophob gemacht wird. Die hydrophobe Oberfläche kann durch chemisches Modifizieren der Silicateilchen mit hydrophobisierenden Silanen ohne ionische Gruppen, z. B. Bistriethoxysilylpropyltetrasulfid, erhalten werden. Eine solche Oberflächenreaktion auf Silica kann in einem getrennten Verfahrensschritt vor der Dispersion oder in situ in einer Silicadispersion durchgeführt werden. Die Oberflächenreaktion verringert die Silanoldichte auf der Silicaoberfläche, wodurch die Ionenladungsdichte der Silicateilchen in der Aufschämmung verringert wird. Geeignete hydrophobe Oberflächenbehandelte Silicateilchen zur Verwendung in Dispersionen können aus kommerziellen Quellen erhalten werden, wie Agilon® 454 Silica und Agilon® 400 Silica von PPG Industries. Silicadispersionen und destabilisierte Silicadispersionen können unter Verwendung von Silicateilchen mit niedriger Oberflächensilanoldichte hergestellt werden. Ein solches Silica kann durch Dehydroxylierung bei Temperaturen über 150 °C beispielsweise über einen Calcinierungsvorgang erhalten werden.

**[0076]** Ferner kann die Silicaaufschämmung und / oder die destabilisierte Silicaaufschämmung als eine Option eine geringe Menge (10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Materials) von beliebigen Nicht-Silicateilchen, wie Ruß(en) oder Zinkoxid oder Calciumcarbonat oder andere teilchenförmige Materialien, die in Kautschukzusammensetzungen nützlich sind, enthalten (z. B. 95 Gew.-% gefälltes Silica und 5 Gew.-% Ruß). Beliebige verstärkende oder nicht verstärkende Rüße können ausgewählt werden, um die gewünschte Eigenschaft in der endgültigen Kautschukzusammensetzung zu erhalten.

**[0077]** Silica kann in einem wässrigen Fluid gemäß irgendeiner Technik, die dem Fachmann bekannt ist, dispergiert werden. Eine Dispersion von teilchenförmigem Silica kann einer mechanischen Verarbeitung unterzogen werden, um beispielsweise die Teilchengröße zu verringern. Dies kann vor oder während oder nach der Destabilisierung der Dispersion erfolgen und kann in geringer oder großer Weise zur Destabilisierung der Dispersion beitragen. Die mechanische Bearbeitung kann das Zerreiben, Mahlen, Zerkleinern, Zerschlagen oder die Fluidverarbeitung mit hoher Scherung oder beliebige Kombinationen davon umfassen oder einschließen.

**[0078]** Zum Beispiel kann eine Silicaaufschlämmung hergestellt werden, indem Silica in einem Fluid mittels eines Mahlverfahrens dispergiert wird. Solch ein Mahlverfahren verringert die Größe der meisten Silicaagglomerate (z. B. über 80 Vol.-%) in dem Fluid auf unter 10 Mikrometer und vorzugsweise unter 1 Mikrometer, den typischen Größenbereich kolloidaler Teilchen. Das Fluid kann Wasser, ein wässriges Fluid oder ein nicht wässriges polares Fluid sein. Die Aufschlämmung kann zum Beispiel 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica-haltige Teilchen, bezogen auf das Gewicht der Aufschlämmung, umfassen. Die Größe der Silicateilchen kann unter Verwendung einer Lichtstreutechnik bestimmt werden. Eine solche Aufschlämmung, wenn sie in Wasser unter Verwendung von Silicateilchen mit einem geringen Restsalzgehalt bei einem pH von 6-8 hergestellt wird, hat typischerweise eine Zeta-Potential-Magnitude höher als oder gleich 30 mV und zeigt gute Stabilität gegen Aggregation, Gelbildung und Absetzen in einem Lagertank mit langsamem Röhren (z. B. Rührgeschwindigkeit unter 60 U / min). Da gut gemahlene Silicateilchen im Allgemeinen bei einem pH-Wert von etwa 7 aufgrund hoher negativer Ladungen an Silica in Wasser stabil sind, ist im Allgemeinen eine sehr hohe Scherung erforderlich, um die abstoßende Energiebarriere zwischen den Teilchen zu überwinden, um eine Teilchenaggregation zu induzieren.

**[0079]** In einem beispielhaften Verfahren, das Silica, wie HDS-Granulat, verwendet, kann das Silica mit Wasser vereinigt werden, und das resultierende Gemisch wird durch eine Kolloidmühle, eine Pipeline-Mahlvorrichtung oder dergleichen zur Bildung eines Dispersionsfluids geleitet. Dieses Fluid wird dann zu einem Homogenisator geleitet, der den Füllstoff in der Trägerflüssigkeit feiner dispergiert, um die Aufschlämmung zu bilden. Beispielhafte Homogenisatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, das Microfluidizer®-System, das im Handel von Microfluidics International Corporation (Newton, Massachusetts, USA) erhältlich ist. Ebenfalls geeignet sind Homogenisatoren wie die Modelle MS 18, MS45 und MC120 und Reihenhomogenisatoren, die von der APV Homogenizer Division von APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Massachusetts, USA) erhältlich sind. Andere geeignete Homogenisatoren sind im Handel erhältlich und für den Fachmann angesichts der Vorteile der vorliegenden Offenbarung ersichtlich. Der optimale Betriebsdruck über einen Homogenisator kann von der tatsächlichen Vorrichtung, der Silicasorte und / oder dem Silicagehalt abhängen. Als ein Beispiel kann ein Homogenisator bei einem Druck von 68,9 bis 34474 kPa (10 psi bis 5000 psi) oder höher, beispielsweise von 68,9 bis 6895 kPa (10 psi bis 1000 psi), 6895 bis 11721 kPa (1000 psi bis 1700 psi), 11721 bis 15168 kPa (1700 psi bis 2200 psi), 15168 bis 18616 kPa (2200 psi bis 2700 psi), 18616 bis 22753 kPa (2700 psi bis 3300 psi), 22753 bis 26200 kPa (3300 psi bis 3800 psi), 26200 bis 29647 kPa (3800 psi bis 4300 psi) oder 29647 bis 34474 kPa (4300 psi bis 5000 psi) betrieben werden. Wie zuvor angegeben, wird die Dispersion von teilchenförmigem Silica vor der Durchführung des Masterbatch-Verfahrens destabilisiert, und die Dispersion kann durch Befolgen einer der hierin erwähnten Techniken vor, während oder nach jedem Zerreiben oder ähnlichen mechanischen Verfahren destabilisiert werden.

**[0080]** In Abhängigkeit von dem verwendeten nassen Masterbatch-Verfahren kann eine hohe Silicakonzentration in der Aufschlämmung verwendet werden, um die Aufgabe der Entfernung von überschüssigem Wasser oder einem anderen Träger zu verringern. Für die destabilisierte Dispersion von Silicateilchen kann die verwendete Flüssigkeit Wasser oder ein anderes wässriges Fluid oder ein anderes Fluid sein. Für die destabilisierte Dispersion können 6 Gewichtsprozent bis 35 Gewichtsprozent Füllstoff verwendet werden, beispielsweise 6 Gewichtsprozent bis 9 Gewichtsprozent, 9 Gewichtsprozent bis 12 Gewichtsprozent, 12 Gewichtsprozent bis 16 Gewichtsprozent, 10 Gewichtsprozent bis 28 Gewichtsprozent, 16 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent, 20 Gewichtsprozent bis 24 Gewichtsprozent, 24 Gewichtsprozent bis 28 Gewichtsprozent, oder 28 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion. Für die destabilisierte Dispersion kann eine höhere Silicakonzentration Vorteile haben.

**[0081]** Beispielsweise kann die Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung mindestens 10 Gew.-% oder mindestens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Aufschlämmung (z. B. 12 Gew.-% bis 35 Gew.-% oder 15,1 Gew.-% bis 35 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 35 Gew.-%) betragen, was Vorteile wie reduziertes Abwasser, erhöhte Produktionsraten und / oder eine Verringerung der für das Verfahren erforderlichen Anlagengröße bereitstellen kann, ohne darauf beschränkt zu sein. Der Fachmann wird angesichts des Vorteils dieser Offenbarung erkennen, dass die Silicakonzentration (in Gewichtsprozent) der Silicaaufschlämmung (und in der destabilisierten Silicaaufschlämmung) während des Nassverfahrens mit anderen Verfahrensvariablen koordiniert sein sollte, um ein gewünschtes Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis (in phr) im Endprodukt zu erzielen.

**[0082]** Einzelheiten einer Dispersion von Silica werden nachstehend weiter beschrieben. Im Allgemeinen kann eine Dispersion ein Material sein, das mehr als eine Phase umfasst, wobei mindestens eine der Phasen fein zerteilte Phasenomänen, gegebenenfalls im kolloidalen Größenbereich, die in einer kontinuierlichen Phase dispergiert sind, enthält oder einschließt oder daraus besteht. Eine Dispersion oder Aufschlämmung

von Silica oder Silicadispersion kann als eine stabile Suspension von teilchenförmigem Silica in einem wässrigen Fluid hergestellt werden, wobei die Ladung an der Oberfläche der Teilchen eine Teilchenagglomeration verhindert und die Dispersion durch eine Zeta-Potential-Magnitude von größer als oder gleich 30 mV charakterisiert ist. In solchen Dispersionen verbleiben die Silicateilchen in einer stabilen Dispersion und / oder Suspension, zum Beispiel in Bezug auf Aggregation und Koaleszenz, zum Beispiel für mindestens 8 Stunden. Eine stabile Dispersion kann eine solche sein, bei der eine konstante Teilchengröße aufrechterhalten wird, und bei der sich die Teilchen nicht absetzen oder gelieren oder sehr lange brauchen, um sich in Gegenwart von langsamem oder periodischem Rühren merklich abzusetzen, sich beispielsweise nach 8 Stunden oder 12 Stunden oder 24 Stunden oder 48 Stunden nicht merklich absetzen. Zum Beispiel kann für kolloidale Silicateilchen, die in einem wässrigen Fluid gut dispergiert sind, die Stabilität im Allgemeinen bei einem pH von 8 bis 10 beobachtet werden. Ferner bleiben die Silicateilchen unter langsamem Rühren der Dispersion in dem Fluid mittels Teilchenoberflächenladung, Teilchenoberflächenpolarität, pH-Wert, ausgewählter Teilchenkonzentration, Teilchenoberflächenbehandlung und Kombinationen davon suspendiert. Das Fluid kann Wasser, eine wässrige Mischung oder ein mit Wasser mischbares oder teilweise mischbares Fluid, wie verschiedene Alkohole, Ether und andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise mit organischen C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Gruppen (z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Ethylether, Aceton und dergleichen) sein oder einschließen. Wie oben angegeben, kann die Dispersion zum Beispiel 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, 10 Gew.-% bis 28 Gew.-%, 12 Gew.-% bis 25 Gew.-% oder 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Silica-haltige Teilchen, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, umfassen.

**[0083]** Eine stabile Dispersion kann eine kolloidale Dispersion sein. Im Allgemeinen kann eine kolloidale Dispersion oder ein Kolloid eine Substanz sein, bei der dispergierte Teilchen in einer anderen Substanz suspendiert sind. Die Teilchen der dispergierten Phase haben einen Durchmesser von ungefähr 1 Nanometer bis ungefähr 1000 Nanometer und typischerweise ungefähr 100 Nanometer bis ungefähr 500 Nanometer. In einer stabilen kolloidalen Dispersion sind Teilchengröße, Dichte und Konzentration so, dass die Schwerkraft nicht dazu führt, dass sich Teilchen leicht aus der Dispersion absetzen. Kolloide mit einer Magnitude des Zeta-Potentials von 30 mV oder mehr werden allgemein als stabile kolloidale Systeme angesehen. Die Verringerung der Teilchenstabilität (z. B. Silica) in einem Kolloid oder einer Dispersion aufgrund von Ladungsstabilisierung kann durch Verringerung der Magnitude des Zeta-Potentials gemessen werden. Die Teilchengröße kann mit einem Lichtstreuungsverfahren gemessen werden.

**[0084]** Eine destabilisierte Silicadispersion kann als eine Dispersion von Silica in einem Fluid verstanden werden, wobei abgeschwächte Teilchen-Teilchen-Abstoßungskräfte eine Clusterbildung von Teilchen und Bildung eines Silica-Teilchen-Teilchen-Netzwerks oder -Gels ermöglichen, sobald die destabilisierte Dispersion einer effektiven Menge an Scherung ausgesetzt wird. In bestimmten Fällen kann eine mechanische Scherung eine Destabilisierung von Silicadispersionen und eine Clusterbildung von Silicateilchen verursachen. Je höher der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschlammung ist, desto geringer ist die für die Aggregation der Teilchen erforderliche Scherung und desto höher ist die Geschwindigkeit der Teilchenaggregation. Für eine destabilisierte Dispersion kann die Dispersion von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% teilchenförmiges Silica (bezogen auf das Gewicht der Dispersion), z. B. von 8 Gew.-% bis 35 Gew.-%, von 10 Gew.-% 28 Gew.-%, von 12 Gew.-% bis 25 Gew.-%, von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% umfassen. Das wässrige Fluid in der destabilisierten Dispersion von Silicateilchen kann Wasser, eine wässrige Mischung oder ein mit Wasser mischbares oder teilweise mischbares Fluid, wie verschiedene Alkohole, Ether und andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise mit organischen C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Gruppen (z. B. Ethanol, Methanol, Propanol, Ethylether, Aceton und dergleichen) sein oder einschließen. Um Silica-Elastomer-Komposite zu bilden, wird die Stabilität von Silicateilchen in einer Aufschlammung oder Dispersion verringert (d. h. destabilisiert), indem die elektrostatische Energiebarriere zwischen Teilchen unter Verwendung einer wirksamen Menge eines destabilisierenden Mittels, wie Säure oder Salz oder beides, verringert wird, bevor die Aufschlammung mit Latex gemischt wird. Ein destabilisierendes Mittel kann aufgrund seiner Fähigkeit ausgewählt werden, die abstoßende Ladungswechselwirkung zwischen Teilchenoberflächen zu verringern, die verhindert, dass Teilchen in dem Fluid agglomerieren.

**[0085]** Eine destabilisierte Dispersion von Silica kann erhalten werden, indem der pH-Wert der Silicadispersion auf nahe dem isoelektrischen Punkt des Silicas abgesenkt wird (bei typischen hydrophilen Silicas etwa pH 2). Zum Beispiel kann das Destabilisieren von Silica durch Zugabe von Säure erreicht werden, um den pH-Wert der Dispersion von teilchenförmigem Silica auf 2 bis 4 zu senken, wodurch die Magnitude des Zeta-Potentials der Dispersion auf weniger als 30 mV, wie unter 28 mV, verringert wird (z. B. Zeta-Potentiale der Magnitude von 18 mV bis 6 mV für Ameisensäure als Destabilisierungsmittel). Die Zugabe von Säure und / oder Salz in eine Silicaaufschlammung kann die Stabilität von Silicateilchen, die in Wasser dispergiert sind, wirksam reduzieren. Die molare Säure- oder Salzkonzentration ist im allgemeinen der dominierende Faktor,

der das Zeta-Potential der destabilisierten Silicaaufschämmung bestimmt. Im Allgemeinen kann eine ausreichende Menge an Säure oder Salz oder beides verwendet werden, um die Magnitude des Zeta-Potentials der Silicaaufschämmung auf weniger als 30 mV, wie 28 mV oder weniger, vorzugsweise 25 mV oder weniger zu reduzieren, um eine halbfeste oder feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase herzustellen.

**[0086]** Die Menge an Säure, die verwendet wird, um die Silicadispersion zu destabilisieren, kann eine Menge sein, um eine Zeta-Potential-Magnitude in der destabilisierten Dispersion von weniger als 30 mV, wie 28 mV oder weniger, oder 25 mV oder weniger, zu erhalten. Die Säure kann mindestens eine organische oder anorganische Säure sein. Die Säure kann Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure oder irgendeine Kombination davon sein oder einschließen. Die Säure kann eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl enthaltende Säure sein oder einschließen. Die Säure kann eine solche sein oder einschließen, die ein Molekulargewicht oder ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von weniger als 200, wie unter 100 MW oder unter 75 MW oder von 25 MW bis 100 MW aufweist. Die Säuremenge kann variieren und hängt von der destabilisierten Silicadispersion ab. Die Menge an Säure kann beispielsweise von 0,8 Gew.-% bis 7,5 Gew.-%, beispielsweise von 1,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% oder mehr (bezogen auf das Gesamtgewicht des die Dispersion von Silica umfassenden Fluids) betragen. Wenn eine Säure das einzige verwendete destabilisierende Mittel ist, kann die Säuremenge eine Menge sein, die den pH-Wert der Dispersion von Silica um mindestens 2 pH-Einheiten oder auf mindestens einen pH-Wert von 5 oder weniger oder den pKa-Bereich von der verwendeten Säure oder Säuren senkt, um die Ladungswechselwirkungen zwischen den Teilchen zu verringern.

**[0087]** Eine destabilisierte Dispersion kann erhalten werden, indem eine Dispersion von Silica mit einem destabilisierenden Mittel behandelt wird, das ein oder mehrere Salze umfasst, um das Aufschämmungs-Zeta-Potential in den oben beschriebenen Bereich zu ändern. Das Salz kann mindestens ein Metallsalz sein oder einschließen (z. B. von Metallen der Gruppe 1, 2 oder 13). Das Salz kann ein Calciumsalz, Magnesiumsalz oder Aluminiumsalz sein oder einschließen. Beispielhafte Gegenionen umfassen Nitrat, Acetat, Sulfat, Halogenionen wie Chlorid, Bromid, Iod und dergleichen. Die Menge an Salz kann beispielsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% oder mehr, beispielsweise 0,5 oder 1 Gew.-% bis 1,6 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des die destabilisierte Dispersion von Silica umfassenden Fluids) betragen.

**[0088]** Eine Kombination von mindestens einem Salz und / oder mindestens einer Säure kann verwendet werden, um die Dispersion des Silicas zu destabilisieren.

**[0089]** Wenn die destabilisierte Dispersion von Silica durch Zugabe von mindestens einem Salz erreicht wird, kann die Salzkonzentration in der destabilisierten Dispersion von Silica 10 mM bis 160 mM oder andere Mengen oberhalb oder unterhalb dieses Bereichs sein.

**[0090]** Wenn die destabilisierte Dispersion von Silica durch Zugabe von mindestens einer Säure erreicht wird, kann die Säurekonzentration in der destabilisierten Dispersion 200 mM bis 1000 mM, beispielsweise 340 mM bis 1000 mM, oder andere Mengen oberhalb oder unterhalb dieses Bereichs sein.

**[0091]** Eine destabilisierte Silicadispersion kann unter Verwendung von Silicateilchen hergestellt werden, die so behandelt sind, dass sie eine geeignete Menge an funktionellen Gruppen an der Oberfläche umfassen, die positive Ladungen tragen, so dass die Nettoladungen auf der Silicaoberfläche ausreichend verringert werden, um die Magnitude des Zeta-Potentials der Dispersion unter 30 mV zu verringern. Die Nettoladung auf der Silicaoberfläche kann als Ergebnis einer solchen Oberflächenbehandlung positiv statt negativ sein. Die positiv geladene funktionelle Gruppe kann durch chemische Bindung oder physikalische Adsorption auf der Silicaoberfläche eingeführt werden. Zum Beispiel kann die Silicaoberfläche entweder vor oder nach der Herstellung der Silicadispersion mit N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid behandelt werden. Es ist auch möglich, kationische Beschichtungsmittel, wie aminhaltige Moleküle und basische Aminosäuren, auf der Silicaoberfläche zu adsorbieren. Es wird angenommen, dass eine positive Nettoladung auf den Oberflächen der Silicateilchen die Koagulation des Latex, der negativ geladene Kautschukteilchen enthält, mittels Heterokoagulation verstärken kann.

**[0092]** In Bezug auf das „zweite Fluid“, das mindestens einen Elastomerlatex enthält, kann dieses Fluid ein oder mehrere Elastomerlatices enthalten. Ein Elastomerlatex kann als eine stabile kolloidale Dispersion von Kautschuk angesehen werden und kann beispielsweise 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kautschuk, bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex, enthalten. Der Kautschuk kann in einem Fluid, wie beispielsweise Wasser oder einem anderen wässrigen Fluid, dispergiert sein. Der Wassergehalt dieses Fluids (oder Wassergehalt) kann 40 Gew.-% oder mehr, wie 50 Gew.-% oder mehr oder 60 Gew.-% oder mehr oder 70 Gew.-% oder

mehr, beispielsweise 40 bis 90 Gew.-%, betragen, bezogen auf das Gewicht des Fluids, das den mindestens einen Elastomerlatex umfasst. Geeignete Elastomerlatices umfassen sowohl natürliche als auch synthetische Elastomerlatices und Latexmischungen. Zum Beispiel kann Elastomerlatex synthetisch hergestellt werden, indem ein Monomer, wie Styrol, das mit Tensiden emulgiert wurde, polymerisiert wird. Der Latex sollte für das ausgewählte nasse Masterbatch-Verfahren und den beabsichtigten Zweck oder die beabsichtigte Anwendung des endgültigen Kautschukprodukts geeignet sein. Es liegt innerhalb der Fähigkeit des Fachmanns, einen geeigneten Elastomerlatex oder eine geeignete Mischung von Elastomerlatices zur Verwendung in den hier offenbarten Verfahren und Vorrichtungen auszuwählen, wobei der Vorteil dieser Offenbarung gegeben ist.

**[0093]** Der Elastomerlatex kann Naturkautschuk, wie eine Emulsion von Naturkautschuk sein oder umfasst. Beispielhafte Naturkautschuk-Latices umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Feldlatex, Latexkonzentrat (hergestellt zum Beispiel durch Verdampfen, Zentrifugieren oder Aufrahmen), Skim-Latex (z. B. der nach der Herstellung von Latexkonzentrat durch Zentrifugation verbleibende Überstand) und Mischungen von irgendwelchen zwei oder mehr von diesen in irgendeinem Verhältnis. Naturkautschuklatex wird typischerweise mit Ammoniak behandelt, um ihn zu konservieren, und der pH-Wert des behandelten Latex liegt typischerweise im Bereich von 9 bis 11. Der Ammoniakgehalt des Naturkautschuklatex kann eingestellt werden und kann beispielsweise durch Hindurchperlen von Stickstoff über oder durch den Latex verringert werden. Typischerweise entschlämmt Latexlieferanten den Latex durch Zugabe von Diammoniumphosphat. Sie können den Latex auch durch die Zugabe von Ammoniumlaurat stabilisieren. Der Naturkautschuklatex kann auf einen gewünschten Trockenkautschukgehalt (DRC) verdünnt werden. Somit kann der Latex, der hier verwendet werden kann, ein entschlämpter Latex sein. Ein sekundäres Konservierungsmittel, eine Mischung von Tetramethylthiuramdisulfid und Zinkoxid (TZ-Lösung) kann ebenfalls enthalten sein. Der Latex sollte für das ausgewählte nasse Masterbatch-Verfahren und den beabsichtigten Zweck oder die beabsichtigte Anwendung des endgültigen Kautschukprodukts geeignet sein. Der Latex wird typischerweise in einer wässrigen Trägerflüssigkeit (z. B. Wasser) bereitgestellt. Die Menge der wässrigen Trägerflüssigkeit kann variieren und beispielsweise 30 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fluids, betragen. Mit anderen Worten können solche Naturkautschuklatices z.B. 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kautschuk enthalten oder können so eingestellt werden, dass sie z.B. 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Kautschuk enthalten. Die Auswahl eines geeigneten Latex oder einer geeigneten Mischung von Latices liegt innerhalb der Fähigkeiten des Fachmanns, der den Vorteil der vorliegenden Offenbarung und der Kenntnis von Auswahlkriterien genießt, die allgemein in der Industrie gut bekannt sind.

**[0094]** Der Naturkautschuklatex kann auch in gewisser Weise chemisch modifiziert sein. Zum Beispiel kann er behandelt werden, um verschiedene Nicht-Kautschuk-Komponenten chemisch oder enzymatisch zu modifizieren oder zu reduzieren, oder die Kautschukmoleküle selbst können mit verschiedenen Monomeren oder anderen chemischen Gruppen, wie Chlor, modifiziert sein. Epoxidiert Naturkautschuklatex kann besonders vorteilhaft sein, da angenommen wird, dass der epoxidierte Kautschuk mit der Silicaoberfläche wechselwirkt (Martin, et al., Rubber Chemistry and Technology, Mai 2015, doi: 10.5254 / rct 15.85940). Beispielhafte Verfahren zum chemischen Modifizieren von Naturkautschuklatex sind in EP 1489102 A1, EP 1816144 A1, EP 1834980 A1, JP 2006152211 A, JP 2006152212 A, JP 2006169483 A, JP 2006183036 A, JP 2006213878 A, JP 2006213879 A, JP 2007154089 A, JP 2007154095 A, GB 2113692 A, US 6,841,606 B2, US 7,312,271 B2 und US 2005-0148723 A1 beschrieben. Andere dem Fachmann bekannte Verfahren können ebenfalls verwendet werden.

**[0095]** Andere beispielhafte Elastomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Kautschuke, Polymere (z. B. Homopolymere, Copolymere und / oder Terpolymere) von 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dialkyl-1,3-butadien, wobei Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl usw. sein kann, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und der gleichen. Das Elastomer kann eine Glasübergangstemperatur (Tg), gemessen durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), im Bereich von -120 °C bis 0 °C aufweisen. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk und seine Derivate, wie Chlorkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Poly(styrol-co-butadien) und die ölgestreckten Derivate von jedem von ihnen. Mischungen von irgendwelchen der Vorstehenden können ebenfalls verwendet werden. Der Latex kann in einer wässrigen Trägerflüssigkeit vorliegen. Besonders geeignete synthetische Kautschuke schließen ein: Copolymere von Styrol und Butadien, umfassend 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Styrol und 90 bis 30 Gew.-% Butadien, wie ein Copolymer aus 19 Teilen Styrol und 81 Teilen Butadien, ein Copolymer aus 30 Teilen Styrol und 70 Teilen Butadien, ein Copolymer aus 43 Teilen Styrol und 57 Teilen Butadien und ein Copolymer aus 50 Teilen Styrol und 50 Teilen Butadien; Polymere und Copolymere von konjugierten Dienen wie Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren und dergleichen sowie Copolymere solcher konjugierter Diene mit einem damit copolymerisierbaren ethylengruppenhaltigen Monomer, wie Styrol, Methylstyrol, Chlorstyrol, Acrylnitril,

2-Vinylpyridin, 5-Methyl-2-vinylpyridin,

5-Ethyl-2-vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, Allyl-substituierte Acrylate, Vinylketon, Methylisopropenylketon, Methylvinylether,  $\alpha$ -Methylencarbonsäuren und die Ester und Amide davon, wie Acrylsäure und Dialkylacrylsäureamid. Zur Verwendung hierin sind auch Copolymeren von Ethylen und anderen hoch-alpha-Olefinen wie Propylen, 1-Buten und 1-Penten geeignet. Mischungen von zwei oder mehr Arten von Elastomerlatex, einschließlich Mischungen von synthetischem und natürlichem Kautschuklatex oder mit zwei oder mehr Arten von synthetischem oder natürlichem Kautschuk, können ebenfalls verwendet werden.

**[0096]** Die Kautschukzusammensetzungen können zusätzlich zu dem Elastomer und dem Füllstoff und dem Haftvermittler verschiedene Verarbeitungshilfsmittel, Ölstreckmittel, Antirutschmittel, Antioxidantien und/oder andere Additive enthalten.

**[0097]** Die Menge an Silica (in Teilen pro Hundert Kautschuk oder phr), die in dem Elastomerkomposit vorhanden ist, kann von 15 phr bis 180 phr, 20 phr bis 150 phr, 25 phr bis 80 phr, 35 phr bis 115 phr, 35 phr bis 100 phr, 40 phr bis 100 phr, 40 phr bis 90 phr, 40 phr bis 80 phr, 29 phr bis 175 phr, 40 phr bis 110 phr, 50 phr bis 175 phr, 60 phr bis 175 phr und dergleichen betragen. Das mit Silica verstärkte Elastomerkomposit kann gegebenenfalls eine geringe Menge Ruß für die Farbe, Leitfähigkeit und / oder UV-Stabilität und / oder für andere Zwecke enthalten. Kleine Mengen Ruß, die in dem Elastomerkomposit enthalten sind, können beispielsweise im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% liegen, bezogen auf das Gewicht der gesamten in dem Elastomerkomposit vorhandenen Teilchen. Jegliche Sorte oder Art von Ruß(en) kann verwendet werden, wie verstärkende oder halbverstärkende Ruße in Reifenqualität und dergleichen. Wenn beispielsweise Ruß oder ein anderer Füllstoff hinzugefügt werden und einen Teil des Elastomerkompositen bilden soll, kann der Ruß oder andere Füllstoff beispielsweise unter Verwendung eines 3-Wege-Mischblocks zugegeben werden. Ein Beispiel ist in **Fig. 1 (c)** gezeigt. Unter Verwendung eines solchen Aufbaus kann der Ruß oder andere Füllstoff gleichzeitig mit der Silicaaufschämmung zugegeben werden, um eine Mischung von Verstärkungspartikeln in dem Elastomerkomposit bereitzustellen. Der Ruß kann vor der Verwendung in einer wässrigen Aufschämmung dispergiert werden.

**[0098]** Bei jedem Verfahren zum Herstellen eines Elastomerkompositen kann das Verfahren nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase weiterhin einen oder mehrere der folgenden Schritte umfassen:

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

**[0099]** Als ein weiteres Beispiel kann die folgende Sequenz von Schritten auftreten und jeder Schritt kann nach der Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase beliebig oft (mit den gleichen oder verschiedenen Einstellungen) wiederholt werden:

- ein oder mehrere Halteschritte oder weitere Koagulationsschritte, um eine weitere Elastizität zu entwickeln
- Entwässern des Kompositen (z. B. des Elastomerkompositen, das aus der Reaktionszone austritt), um ein entwässertes Komposit zu erhalten;
- Mischen oder Komoundieren des entwässerten Kompositen, um eine komoundierte Mischung zu erhalten;

- Mahlen der kompoundierten Mischung, um eine gemahlene Mischung zu erhalten (z. B. Mahlen in einer Walzenmühle);
- Granulieren oder Mischen der gemahlenen Mischung;
- gegebenenfalls Ballenpressen der Mischung nach dem Granulieren oder Mischen, um eine zu Ballen gepresste Mischung zu erhalten;
- gegebenenfalls Auseinanderbrechen der zu Ballen gepressten Mischung und Vermischen.

**[0100]** In jeder Ausführungsform kann ein Haftvermittler in jedem der Schritte (oder in mehreren Schritten oder Positionen) eingeführt werden, solange der Haftvermittler die Möglichkeit hat, in dem Elastomerkomposit dispergiert zu werden. Als ein Beispiel können ein oder mehrere Haftvermittler (z. B. Silan-Haftvermittler) mit der Silicaaufschämmung (z. B. gefällten Silicaaufschämmung) umgesetzt werden, bevor die Aufschämmung der nassen Masterbatch-Reaktionszone zugeführt wird. Zum Beispiel kann das Verfahren, das in US 8,357,733 B2 beschrieben ist, in den Verfahren der vorliegenden Erfindung implementiert werden. Ein anderes Beispiel ist die Zugabe von einem oder mehreren Haftvermittlern (z. B. Silan-Haftvermittlern) zu der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase nach der Koagulation, zum Beispiel vor und / oder während irgendeines nachfolgenden Entwässerungs- oder Knetschrittes mit der Präferenz dafür, dass genügend Wärme vorhanden ist, um die Reaktion von Silica mit dem Haftvermittler zu verstärken. Ein anderes Beispiel kann das Hinzufügen eines oder mehrerer Haftvermittler über einen dritten Einlass in einer Reaktionszone, wie in **Fig. 1 (c)** gezeigt, sein. Diese Option kann durch pH-Einstellung so optimiert werden, dass der pH-Wert der Silicaaufschämmung ausreichend hoch ist, damit der Haftvermittler schnell mit dem Silica (z. B. mit Salz destabilisiertem Silica) reagiert, während es mit Elastomerlatex gemischt wird.

**[0101]** Als nur ein Beispiel kann die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die die Reaktionszone oder den Reaktionsbereich verlässt, durch eine geeignete Vorrichtung (z. B. Band oder Förderer) zu einem Entwässerungsextruder überführt werden. Geeignete Entwässerungsextruder sind allgemein bekannt und im Handel beispielsweise von der French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA) erhältlich. Alternativ oder zusätzlich kann die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase beispielsweise zwischen Metallplatten komprimiert werden, um mindestens einen Teil der wässrigen Fluidphase auszutreiben, z. B. um wässriges Fluid auszutreiben, bis der Wassergehalt eines solchen Materials unter 40 Gew.-% liegt.

**[0102]** Im Allgemeinen können die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren des Elastomerkomposit umfassen, um 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% oder mehr einer wässrigen Fluidphase, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elastomerkomposit, zu entfernen. Der Entwässerungsextruder kann das Silica-Elastomer-Komposit von beispielsweise annähernd 40% bis 95% Wassergehalt auf annähernd 5% bis 60% Wassergehalt bringen (z. B. von 5% bis 10% Wassergehalt, von 10% bis 20% Wassergehalt, von 15% bis 30% Wassergehalt oder von 30% bis 50% Wassergehalt), wobei alle Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht des Komposit bezogen sind. Der Entwässerungsextruder kann verwendet werden, um den Wassergehalt des Silica-Elastomer-Komposit auf etwa 35 Gew.-% oder andere Mengen zu reduzieren. Der optimale Wassergehalt kann mit dem verwendeten Elastomer, der Menge und / oder der Art des Füllstoffs und den Vorrichtungen zum Kneten des entwässerten Produkts variieren. Das Elastomerkomposit kann auf einen gewünschten Wassergehalt entwässert werden, wonach das resultierende entwässerte Produkt weiter geknetet werden kann, während es auf ein gewünschtes Feuchtigkeitsniveau getrocknet wird (z. B. von 0,5% bis 10%, z. B. von 0,5% bis 1%, von 1% bis 3%, 3% bis 5% oder von 5% bis 10%, vorzugsweise unter 1%, alle Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des Produkts). Die mechanische Energie, die dem Material verliehen wird, kann eine Verbesserung der Kautschukeigenschaften bereitstellen. Zum Beispiel kann das entwässerte Produkt mechanisch mit einem oder mehreren von einem kontinuierlichen Mischer, einem Innenmischer, einem Doppelschneckenextruder, einem Einschneckenextruder oder einer Walzenmühle bearbeitet werden. Dieser optionale Mischschritt kann die Fähigkeit haben, die Mischung zu kneten und / oder eine Oberfläche zu erzeugen oder eine Oberfläche freizulegen, die die Entfernung von Wasser (zumindest einem Teil davon), das in der Mischung vorhanden sein kann, ermöglichen kann. Geeignete Knetvorrichtungen sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich, die beispielsweise einen Unimix Continuous Mixer und MVX (Mixing, Venting, eXtruding) Machine von Farrel Corporation aus Ansonia, CT, USA, einen langen kontinuierlichen Mischer von Pomini, Inc., einen Pomini Continuous Mixer, ko-rotierende ineinandergrifffende Doppelrotor-Extruder, gegenläufige nichtineinandergrifffende Doppelrotor-Extruder, Banbury-Mischer, Brabender-Mischer, ineinandergrifffende Innenmischer, Knetmischer, kontinuierliche Compoundierungsextruder, den von Kobe Steel, Ltd. hergestellten zweiachsigen Mahlextruder und einen Kobe Continuous Mixer einschließen. Eine alternative Knetvorrichtung ist dem Fachmann geläufig und kann verwendet werden.

**[0103]** Wenn das entwässerte Produkt in einer gewünschten Vorrichtung verarbeitet wird, führt die Vorrichtung dem Material Energie zu. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die beim mechanischen Kneten erzeugte Reibung das entwässerte Produkt erwärmt. Ein Teil dieser Wärme wird durch Erhitzen und Verdampfen der Feuchtigkeit in dem entwässerten Produkt abgeführt. Ein Teil des Wassers kann auch entfernt werden, indem das Material parallel zum Erhitzen ausgepresst wird. Die Temperatur sollte ausreichend hoch sein, um Wasser schnell zu Dampf zu verdampfen, der in die Atmosphäre freigesetzt wird und / oder aus der Vorrichtung entfernt wird, jedoch nicht so hoch, um den Kautschuk zu verbrennen. Das entwässerte Produkt kann eine Temperatur von 130 °C bis 180 °C erreichen, wie von 140 °C bis 160 °C, insbesondere wenn der Haftvermittler vor oder während des Knetens zugegeben wird. Der Haftvermittler kann eine kleine Menge Schwefel enthalten, und die Temperatur sollte auf einem ausreichend niedrigen Niveau gehalten werden, um zu verhindern, dass der Kautschuk während des Knetens vernetzt.

**[0104]** Optional können Additive mit dem entwässerten Produkt in einem mechanischen Mischer vereinigt werden. Spezifisch können Additive, wie ein Füllstoff (der gleich oder verschieden sein kann von dem in dem Mischer verwendeten Füllstoff; beispielhafte Füllstoffe umfassen Silica, Ruß und / oder Zinkoxid), andere Elastomere, andere oder zusätzliche Vormischungen, Antioxidantien, Haftvermittler, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel (z. B. Stearinsäure, die auch als Härter verwendet werden kann, flüssige Polymere, Öle, Wachse und dergleichen), Harze, Flammschutzmittel, Extenderöle und / oder Schmiermittel und eine Mischung von irgendwelchen von ihnen, in einem mechanischen Mischer hinzugefügt werden. Zusätzliche Elastomere können mit dem entwässerten Produkt vereinigt werden, um Elastomer-Mischungen herzustellen. Geeignete Elastomere schließen irgendwelche der Elastomere ein, die in Latexform in dem oben beschriebenen Mischverfahren verwendet werden, und Elastomere, wie EPDM, die nicht in Latexform verfügbar sind und die gleich oder verschieden von dem Elastomer in dem Silica-haltigen Elastomer-Komposit sein können. Beispieldhafte Elastomere umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Kautschuk, Polymere (z. B. Homopolymere, Copolymere und / oder Terpolymere) von 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylen, 2,3-Dialkyl-1,3-butadien, wobei Alkyl Methyl, Ethyl, Propyl usw. sein kann, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und dergleichen. Verfahren zur Herstellung von Masterbatch-Mischungen sind in US 7,105,595 B2, US 6,365,663 B2 und US 6,075,084 A der Anmelderin und in WO2014/189826 A1 offenbart. Das Antioxidationsmittel (ein Beispiel für einen Abbauinhibitor) kann ein Antioxidationsmittel vom Amintyp, Antioxidationsmittel vom Phenoltyp, Antioxidationsmittel vom Imidazoltyp, Metallsalz von Carbamat, Paraphenylendiamin(e) und / oder Dihydrotrimethylchinolin(e), polymerisiertes Chinin-Antioxidationsmittel und / oder Wachs und / oder andere Antioxidationsmittel, die in Elastomerformulierungen verwendet werden, sein. Spezifische Beispiele umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6-PPD, z. B. ANTIGENE 6C, erhältlich von Sumitomo Chemical Co., Ltd. und NOCLAC 6C (erhältlich von Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), „Ozonon“ 6C von Seiko Chemical Co., Ltd., polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (TMQ, z. B. Agerite Resin D (erhältlich von R.T. Vanderbilt), 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (erhältlich als Vanox PC von Vanderbilt Chemicals LLC), Butylhydroxytoluol (BHT) und Butylhydroxyanisol (BHA) und dergleichen. Andere repräsentative Antioxidationsmittel können zum Beispiel Diphenyl-p-phenylendiamin und andere sein, wie beispielsweise diejenigen, die in The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344-346, offenbart sind.

**[0105]** Eine weitere Verbesserung der vorliegenden Erfindung besteht in der Möglichkeit, eine Kautschukmischung herzustellen, bei der das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, indem ein Silica-Elastomer-Komposit hergestellt wird, wie es hierin ausführlich beschrieben ist. Dann kann der Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten vermischt werden, wie hierin angegeben, um eine Kautschukmischung zu bilden. Die „anderen Komponenten“ können mindestens ein Antioxidationsmittel umfassen und vorzugsweise hat dieses Antioxidationsmittel eine geringere Affinität zu Silica als das Antioxidationsmittel N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin („6-PPD“). Ein Beispiel für ein solches Antioxidationsmittel ist polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin. Eine allgemeine Klasse solcher Antioxidantien sind die Chinolintypen oder die Monophenoltypen. Kommerzielle Beispiele umfassen Ageritie Resin D-Pellets von Vanderbilt oder Vanox PC von Vanderbilt. Mit einer solchen Option, nämlich dem / den Antioxidationsmittel(n) mit einer geringeren Affinität für Silica, kann dies die schnelle Adsorption des Antioxidationsmittels auf der Silicaoberfläche vermeiden, wobei ausreichend Antioxidationsmittel zur Verfügung steht, um den umgebenden Kautschuk vor Oxidation zu schützen. Durch das Adsorbieren von weniger Antioxidationsmittel auf der Silicaoberfläche hat das Silica eine größere Reaktivität mit allen vorhandenen Haftvermittlern, was zu einer besseren Haftung von Silica an Kautschuk führt. Daher kann bei dieser Art von Antioxidationsmittel in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung die Silica-Silanisierung und / oder die Bildung von gebundenem Kautschuk verstärkt werden oder ihre Inhibierung kann reduziert oder vermieden werden.

**[0106]** Wenn ein Antioxidationsmittel bei der Herstellung der Kautschukmischung zugegeben wird, ist die Reihenfolge der Zugabe des / der Antioxidationsmittel(s) mit irgendwelchen „anderen Komponenten“ im Allgemeinen nicht kritisch. Es kann mehr als eine Art von Antioxidationsmittel verwendet werden und / oder ein oder mehrere Antioxidationsmittel können in einer oder mehreren Stufen des Verfahrens zum Herstellen der Kautschukmischung zugegeben werden, einschließlich irgendeiner oder mehrerer Stufen vor der Kautschukbildung und / oder irgendeiner der Stufen oder Schritte, die in **Fig. 2** gezeigt sind.

**[0107]** Der Haftvermittler kann einen oder mehrere Silan-Haftvermittler, einen oder mehrere Zirkonat-Haftvermittler, einen oder mehrere Titanat-Haftvermittler, einen oder mehrere Nitro-Haftvermittler oder irgendeine Kombination davon sein oder einschließen. Der Haftvermittler kann Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (z. B. Si 69 von Evonik Industries, Struktol SCA98 von Struktol Company), Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan (z. B. Si 75 und Si 266 von Evonik Industries, Struktol SCA985 von Struktol Company), 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan (z. B. Si 264 von Evonik Industries), gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan (z. B. VP Si 163 von Evonik Industries, Struktol SCA989 von Struktol Company), gamma-Mercaptopropyltriethoxysilan (z. B. VP Si 263 von Evonik Industries), Zirkoniumdineoalkanolatodi(3-mercaptopropionato-O,N,N'-bis(2-methyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan, S-(3-(Triethoxysilyl)propyl)octanthioat (z. B. NXT-Haftvermittler von Momentive, Friendly, WV) und / oder Haftvermittler, die chemisch ähnlich sind oder die eine oder mehrere der gleichen chemischen Gruppen aufweisen, sein oder einschließen. Zusätzliche spezifische Beispiele von Haftvermittlern nach Handelsnamen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, VP Si 363 von Evonik Industries. Es ist zu beachten, dass jede Kombination von Elastomeren, Additiven und zusätzlichem Masterbatch zu dem entwässerten Produkt hinzugefügt werden kann, zum Beispiel in einem Compounder.

**[0108]** Als Option kann das entwässerte Produkt unter Verwendung eines Innenmischers, wie eines Banbury- oder Brabender-Mischers, geknetet werden. Das entwässerte Produkt kann zuerst auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 3 Gew.-% bis 40 Gew.-%, beispielsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% oder 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% gebracht werden. Der Feuchtigkeitsgehalt kann durch Entwässern auf das gewünschte Niveau oder Entwässern der entwässerten Produktkrümel auf einen mittleren Feuchtigkeitsgehalt als erster Schritt und dann weiteres Reduzieren des Feuchtigkeitsgehalts durch Erhitzen des resultierenden entwässerten Produkts, oder durch Verdampfen von Wasser aus dem entwässerten Produkt bei Raumtemperatur, oder durch andere dem Fachmann geläufige Methoden erreicht werden. Das entwässerte Produkt kann dann in einem Innenmischer geknetet werden, bis ein gewünschter Feuchtigkeitsgehalt oder eine mechanische Energiezufuhr erreicht ist. Das entwässerte Produkt kann einmal oder mehrmals geknetet werden, bis es eine vorbestimmte Temperatur erreicht hat, abkühlen gelassen und dann zurück in den Innenmischer gegeben werden, um dem Material zusätzliche Energie zu verleihen. Beispiele für Temperaturen umfassen von 140 °C bis 180 °C, beispielsweise von 145 °C bis 160 °C oder von 150 °C bis 155 °C. Das entwässerte Produkt kann nach jedem Kneten in dem Innenmischer in einer Walzenmühle ausgewalzt werden. Alternativ oder zusätzlich kann entwässertes Produkt, das in einem Banbury- oder Brabender-Mischer geknetet wurde, in einer offenen Mühle weiter geknetet werden.

**[0109]** Optional kann das geknetete Produkt in einer offenen Mühle weiterverarbeitet werden. Das geknetete Produkt kann aus dem kontinuierlichen Compounder als eine Länge des Extrudats entnommen werden und kann vor dem Eintritt in die offene Mühle in kleinere Längen geschnitten werden. Das geknetete Produkt kann gegebenenfalls der offenen Mühle über einen Förderer zugeführt werden. Der Förderer kann ein Förderband, eine Leitung, ein Rohr oder ein anderes geeignetes Mittel sein, um das geknetete Produkt von einem kontinuierlichen Compounder zu einer offenen Mühle zu transportieren. Die offene Mühle kann ein Paar Walzen enthalten, die wahlweise erwärmt oder gekühlt werden können, um einen verbesserten Betrieb der offenen Mühle zu ermöglichen. Andere Betriebsparameter der offenen Mühle können den Spaltabstand zwischen den Walzen, die Bankhöhe, d. h. das Materialreservoir in dem Spalt zwischen und auf der Oberseite der Walzen, und die Geschwindigkeit jeder Walze umfassen. Die Geschwindigkeit jeder Walze und die Temperatur des zum Kühlen jeder Walze verwendeten Fluids können unabhängig für jede Rolle gesteuert werden. Der Spaltabstand kann von ungefähr 3 mm bis ungefähr 10 mm oder von ungefähr 6 mm bis ungefähr 8 mm betragen. Die Walzengeschwindigkeit kann 15 U / min bis 70 U / min betragen, und die Walzen können in Bezug auf die Einlassseite der Mühle aufeinander zu rollen. Das Reibungsverhältnis, das Verhältnis der Geschwindigkeit der Sammelwalze, z. B. der Walze, auf der sich das geknetete Produkt ansammelt, zu derjenigen der hinteren Walze kann von ungefähr 0,9 bis ungefähr 1,1 reichen. Das zum Kühlen der Walzen verwendete Fluid kann von 35 °C bis 90 °C, beispielsweise von 45 °C bis 60 °C, von 55 °C bis 75 °C oder von 70 °C bis 80 °C reichen. Zusätzlich zum Steuern des Betriebs der offenen Mühle, um dem gekneteten Produkt ein gewünschtes Maß an Mastizierung und Austrocknung zu verleihen, ist es auch wünschenswert, dass sich das Austragsgut der offenen Mühle auf der Sammelwalze als eine glatte Bahn ansammelt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass kühlere Walzentemperaturen dieses

Ziel erleichtern. Die offene Mühle kann die Temperatur des gekneteten Produkts auf ungefähr 110 °C bis ungefähr 140 °C reduzieren. Die Verweilzeit des gekneteten Produktes in der Mühle kann teilweise durch die Walzengeschwindigkeit, den Spaltabstand und die gewünschte Mastizierungs- und Trocknungsmenge bestimmt werden und kann für Material, das bereits geknetet worden ist, 10 Minuten bis 20 Minuten betragen, z. B. in einem Doppelrotor-Durchlaufmischer.

**[0110]** Ein Fachmann wird erkennen, dass verschiedene Kombinationen von Vorrichtungen verwendet werden können, um eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die gemäß den verschiedenen Ausführungsformen hergestellt wurde, mit Kneten und Trocknung zu versehen. Abhängig davon, welche Vorrichtungen verwendet werden, kann es wünschenswert sein, sie unter anderen Bedingungen als den oben beschriebenen zu betreiben, um dem Material unterschiedliche Mengen an Arbeit und Trocknung zu verleihen. Zusätzlich kann es wünschenswert sein, mehr als eine bestimmte Art von Vorrichtung, z. B. eine offene Mühle oder einen Innenmischer, in Reihe zu verwenden oder das geknetete Produkt mehr als einmal durch eine gegebene Vorrichtung zu leiten. Zum Beispiel kann das geknetete Produkt zwei oder drei oder mehrere Male durch eine offene Mühle geführt werden oder hintereinander durch zwei oder drei oder mehr offene Mühlen geführt werden. Im letzteren Fall kann es wünschenswert sein, jede offene Mühle unter verschiedenen Betriebsbedingungen, z. B. Geschwindigkeit, Temperatur, unterschiedlicher (z.B. höherer) Energiezufuhr usw. zu betreiben. Geknetetes Produkt kann durch eine, zwei oder drei offene Mühlen geführt werden, nachdem es in einem Innenmischer geknetet wurde.

**[0111]** Das Elastomerkomposit kann verwendet werden, um ein Elastomer oder Kautschuk enthaltendes Produkt herzustellen. Als eine Option kann das Elastomerkomposit in verschiedenen Teilen eines Reifens verwendet oder zur Verwendung darin hergestellt werden, zum Beispiel Reifen, Reifenlaufflächen, Reifenseitenwände, Drahtabstreifer für Reifen und Polstergummi für rundemeierte Reifen. Alternativ oder zusätzlich kann ein Elastomerkomposit für Schläuche, Abdichtungen, Dichtungen, schwungsdämpfende Gegenstände, Gleisketten, Gleiskettenpolster für Kettenfahrzeuge wie Bulldozer usw., Motorhalterungen, Erdbebenstabilisatoren, Bergbauausrüstung wie Schirme, Auskleidungen für Bergbauausrüstungen, Förderbänder, Rutscheauskleidungen, Schlammpumpenauskleidungen, Schlammpumpenkomponenten wie Laufräder, Ventilsitze, Ventilkörper, Kolbennaben, Kolbenstangen, Plunger, Laufräder für verschiedene Anwendungen wie Mischschlämme und Schlammpumpenlaufräder, Mühlenauskleidungen, Zyklone und Hydrozyklone, Kompressoren, Schiffsaurüstung wie Auskleidungen für Pumpen (z. B. Baggerpumpen und Außenbordmotorpumpen), Schläuche (z. B. Baggerschläuche und Außenbordmotorschläuche) und andere Schiffsaurüstung, Wellendichtungen für Meeres-, Öl-, Luft- und Raumfahrt- und andere Anwendungen, Propellerwellen, Auskleidungen für Rohrleitungen, um z.B. Ölsande und / oder Teersande zu fördern, und andere Anwendungen, bei denen Abriebfestigkeit und / oder verbesserte dynamische Eigenschaften erwünscht sind, verwendet werden. Das vulkanisierte Elastomerkomposit kann in Rollen, Nocken, Wellen, Rohren, Laufflächenbuchsen für Fahrzeuge oder anderen Anwendungen verwendet werden, wo Abriebfestigkeit und / oder verbesserte dynamische Eigenschaften erwünscht sind.

**[0112]** Herkömmliche Compoundiertechniken können verwendet werden, um Vulkanisationsmittel und andere auf dem Fachgebiet bekannte Additive, einschließlich der oben in Verbindung mit dem entwässerten Produkt diskutierten Additive, mit dem getrockneten Elastomerkomposit in Abhängigkeit von der gewünschten Verwendung zu vereinigen.

**[0113]** Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Elastomerkomposit, das durch irgendeines oder mehrere hier beschriebene Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildet wird.

**[0114]** Sofern nicht anders angegeben, sind alle hierin als Prozent angegebenen Materialanteile in Gewichtsprozent angegeben.

**[0115]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, die nur beispielhafter Natur sein sollen, weiter verdeutlicht.

#### SILICA-BEISPIELE

##### Silica-Beispiel 1

**[0116]** Die folgenden Materialien werden in einen Edelstahlreaktor gegeben, der mit einem Rührsystem vom Propellertyp und einem Doppelmantelheizgerät ausgerüstet ist: (i) 660 Liter Wasser, (ii) 11,8 kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

(Elektrolyt), (iii) 323 Liter wässriges Natriumsilicat mit einem Gewichtsverhältnis  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  von 3,45 : 1 und einer Dichte bei 20 °C von 1,230.

**[0117]** Die Konzentration von  $\text{SiO}_2$  im Sediment (oder Gefäßboden) beträgt dann 77 g / l. Die Mischung wird auf eine Temperatur von 82 °C erhitzt und das Rühren wird aufrechterhalten. 395 Liter verdünnte wässrige Schwefelsäure mit einer Dichte bei 20 °C von 1,050 werden zugegeben, bis im Reaktionsmedium ein pH-Wert von 7,5 erreicht ist (gemessen bei dessen Temperatur). Die Reaktionstemperatur beträgt 82 °C während der ersten 15 Minuten der Reaktion; sie wird dann über 15 Minuten von 82 °C auf 95 °C eingestellt und bei 95 °C gehalten, bis die Reaktion beendet ist.

**[0118]** Eine Gesamtmenge von 77 Litern wässrigem Natriumsilicat der oben beschriebenen Art und 106 Liter Schwefelsäure, ebenfalls der oben beschriebenen Art, werden dann zusammen dem Reaktionsmedium zugesetzt. Die gleichzeitige Zugabe von Säure und Silicat erfolgt so, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums während ihrer Zugabe konstant bei 7,5 +/- 0,1 gehalten wird. Wenn das gesamte Silicat eingeführt wurde, wird die Einführung der verdünnten Säure für 5 Minuten mit einer Strömungsrate von 310 l / h fortgesetzt. Die Einführung der zusätzlichen Säure stellte den pH-Wert des Mediums auf einen Wert von 5,0 ein. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 85 Minuten wird eine Pulpe von gefälltem Silica erhalten. Es wird filtriert und mittels einer Filterpresse gewaschen, so dass schließlich ein Silicakuchen gewonnen wird, der einen Glühverlust von 79% aufweist (daher beträgt der Anteil an trockenen Feststoffen 21 Gew.-%). Der Filterkuchen wird durch mechanische Einwirkung fluidisiert. Nach diesem Zerkleinerungsvorgang wird ein pumpbarer Kuchen mit einem pH-Wert von 6,3 hergestellt.

### Silica-Beispiel 2

**[0119]** In einem 25-Liter-Edelstahlreaktor werden insgesamt 10 Liter gereinigtes Wasser vorgelegt. Die Lösung wird auf 80 °C gebracht. Die gesamte Reaktion wird bei dieser Temperatur durchgeführt. Unter Rühren (350 U / min, Propellerrührung) werden 80 g / l Schwefelsäure eingeleitet, bis der pH-Wert 4 erreicht.

**[0120]** Es wird gleichzeitig eine Lösung von Natriumsilicat (mit einem Gewichtsverhältnis von  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  von 3,52) mit einer Konzentration von 230 g / l und einer Strömungsrate von 76 g / min und Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g / l mit einer Strömungsrate, die so reguliert ist, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums bei einem Wert von 4 gehalten wird, über 35 Minuten in den Reaktor eingeführt. Nach 30 Minuten wird die Rührgeschwindigkeit auf 450 U / min gebracht.

**[0121]** Am Ende von 35 Minuten gleichzeitiger Zugabe wird die Einführung von Säure gestoppt, solange der pH-Wert nicht einen Wert von 9 erreicht hat. Der Silicatstrom wird dann gestoppt. Es folgt eine Reifung von 15 Minuten bei pH 9. Am Ende der Reifung wird die Rührgeschwindigkeit auf 350 U / min gebracht. Der pH-Wert wird dann durch Einführen von Schwefelsäure auf pH 8 gebracht. Eine weitere gleichzeitige Zugabe erfolgt für 40 Minuten mit einer Strömungsrate von Natriumsilicat von 76 g / min (gleiches Natriumsilicat wie für die erste gleichzeitige Zugabe) und einer Strömungsrate von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g / l, die so reguliert ist, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums auf einem Wert von 8 gehalten wird.

**[0122]** Nach dieser gleichzeitigen Zugabe wird das Reaktionsmedium durch Zugabe von 80 g / l Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4 gebracht. Das Medium wird 10 Minuten bei pH 4 gereift. Ein Flockungsmittel FA 10 (Polyoxyethylen mit einer Molmasse gleich  $5 \times 10^6$  g; BASF-Wyandotte Corporation) 250 ml mit 1% wird in der 3. Minute der Reifung eingeführt. Die Aufschämmung wird filtriert und im Vakuum gewaschen (Trockenextrakt von 16,7%). Nach dem Verdünnen (Trockenextrakt von 13%) wird der erhaltene Filterkuchen mechanisch zerkleinert.

### Silica-Beispiel 3

**[0123]** In Probe 3-1 werden insgesamt  $43,5 \text{ m}^3$  heißes Wasser in einen Bottich gegeben und handelsübliches Natriumwasserglas (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) wird in einer Menge gerührt, um einen pH-Wert von 8,5 zu ergeben. Während eine Fällungstemperatur von 88 °C und pH 8,5 aufrechterhalten wird, werden  $16,8 \text{ m}^3$  des gleichen Wasserglases und Schwefelsäure (96%) gleichzeitig über 150 Minuten von Einlässen an gegenüberliegenden Seiten des Bottichs zugegeben. Es wird ein Feststoffgehalt von 100 g / l erzeugt. Dann wird weitere Schwefelsäure zugegeben, bis ein pH-Wert von <5 erreicht ist. Die Feststoffe werden in Pressen getrennt und gewaschen.

**[0124]** Dasselbe Verfahren wird für die Probe 3-2 wiederholt, mit der Ausnahme, dass ein pH-Wert von 9,0 in der anfänglichen Fällungscharge und während der Fällung aufrechterhalten wird. Nach 135 Minuten wird in der Fällungssuspension ein Feststoffgehalt von 98 g / l erreicht.

**[0125]** Das gleiche Verfahren, das für die Probe 3-2 verwendet wurde, wird für die Probe 3-3 wiederholt, mit dem Unterschied, dass die Fällungszeit auf 76 Minuten verkürzt wird und die Fällungstemperatur auf 80 °C reduziert wird. Nach dieser Zeit wird ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 100 g / l erreicht.

#### Silica-Beispiel 4

**[0126]** Um eine Aufschlammung von mit einem Haftvermittler vorbehandeltem Silica herzustellen, wird eine wässrige Lösung von Silan hergestellt, indem in ein Gefäß 4 Gramm Isopropanol, 2,36 Gramm Bis-(3-trimethoxysilylpropyl)disulfid (TMSPD), das unter Verwendung des Verfahrens von US-Pat. US-A-5,440,064 hergestellt wird und im Wesentlichen keine Kondensationsprodukte enthält (6,0 Gew.-% des später einzutragenden Silicas), und 0,7 Gramm Essigsäure gegeben werden. Die Mischung wird dann kräftig bei Raumtemperatur gerührt, während 96 g Wasser langsam zugegeben werden. Die Mischung wird dann weitere 15 Minuten gerührt, bis die Lösung klar wird.

**[0127]** In einem separaten Gefäß, das mit einem Rührer ausgestattet ist, werden 196 g Silicakuchen, hergestellt gemäß Silica-Beispiel 1 (20% Feststoffe, wobei der Rest Wasser ist) und 331 g Wasser eingefüllt. Die Mischung wird dann 15 Minuten gerührt, um sicherzustellen, dass der Kuchen vollständig dispergiert ist. Dann wird die wässrige Silanlösung zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Unter Verwendung einer 25%igen NaOH-Lösung wird der pH-Wert der Mischung auf 7,5 erhöht. Die Mischung wird dann für 4 Stunden auf ungefähr 70 °C erhitzt, während kontinuierlich gemischt wird. Das Produkt wird filtriert und ein silaniertes Silicamaterial, das 20 Gew.-% Feststoffe und 80% wässriges Medium enthält, wird gewonnen.

#### Silica-Beispiel 5

**[0128]** Um ein Silicasol herzustellen, das ungefähr 2 Gew.-% Silica enthält, wird das Ionenaustauschharz (Lewatit Monoplus 108; Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Deutschland) in einer Säule aktiviert, indem es mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eluiert wird, bis der pH-Wert des Elutionsmittels unter 2 liegt. Dann wird es neutralisiert, indem entionisiertes Wasser durch das Harz geleitet wird, bis die Ionenleitfähigkeit des Eluenten 5 µS / cm beträgt.

**[0129]** In einem 2-l-Gefäß, das mit einer Rühr- und Kühleinheit ausgestattet ist, werden 1 l nasses Ionenaustauschharz und 225 g entionisiertes Wasser auf 6 °C gekühlt und kräftig gerührt. Anschließend werden 550 g einer Natriumwasserglaslösung mit 4,875 Gew.-% SiO<sub>2</sub> durch Verdünnen einer handelsüblichen Natriumwasserglaslösung (37/38 Alkalisilicat der Firma Woellner GmbH, Ludwigshafen, Deutschland) mit entionisiertem Wasser hergestellt. Diese Lösung wird über eine Peristaltikpumpe mit einer Zugaberate von 23 ml / min in das Gefäß gegeben. Die Temperatur wird unter 12 °C gehalten. Wenn die Zugabe von Natriumwasserglas beendet ist, wird das Gemisch 15 Minuten lang bei unter 12 °C gerührt. Die flüssige Phase wird vom Harz dekantiert und über einen Büchner-Trichter durch einen Filter (Whatmann, 0,7 µm) geführt. Das Sol wird in einer 5 l Waschflasche gesammelt und charakterisiert. Insgesamt werden 744,5 g Silicasol mit einem Feststoffgehalt von 2,21 Gew.-% (Dichte bei 20 °C = 1,0116 kg / l, pH = 3,2) erhalten. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt wird mit entionisiertem Wasser auf 1,94 Gew.-% eingestellt, und das resultierende Sol wird sofort zur Beschichtung von Ruß verwendet.

**[0130]** Für den Beschichtungsschritt werden 25,0 g flockiger Ruß (N115 ASTM-Qualität; I<sub>2</sub>-Zahl = 147 mg / g; Cabot Corporation, Boston, MA) in 1250 g entionisiertem Wasser durch Schermischung bei 25.000 U / min für 5 Minuten dispergiert, um eine Dispersion zu ergeben, die 2 Gew.-% Ruß enthält. Die resultierende Dispersion wird in ein ummanteltes Glasgefäß (2 l) überführt, das mit einem Thermostat und einem Rührer ausgestattet ist. Temperatur und pH werden überwacht. Das Rühren wird begonnen und die Aufschlammung wird auf 80 °C erhitzt.

**[0131]** Um ein endgültiges SiO<sub>2</sub> / CB-Verhältnis von 0,35 in der Charge zu erhalten, werden 451,9 g des Silicasols (1,94% SiO<sub>2</sub>, Dichte bei 20 °C = 1,0099 kg / l) über eine Peristaltikpumpe mit einer Zugabegeschwindigkeit von 15 g / min zugegeben. Der pH wird kontrolliert und die Dispersion wird für 5 Minuten bei 80 °C gerührt. Dann wird der beschichtete Ruß von der flüssigen Phase durch Vakuumfiltration abgetrennt. Das Filtrat ist charakterisiert durch einen pH = 4,1, Dichte bei 20 °C: 998,6 kg / l; 0,1 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und Leitfähigkeit: 48,5 µS / cm.

**[0132]** Um restliches Silica zu entfernen, wird das feste Produkt in entionisiertem Wasser (80 °C) erneut dispergiert und filtriert, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers nahe an entionisiertem Wasser ist. Insgesamt werden 168,8 g eines festen Filterkuchens erhalten, der aus 19,7% SiO<sub>2</sub> und Ruß und etwa 80% Wasser besteht. (Der Silicagehalt wird durch Veraschen des beschichteten Rußes in einem Muffelofen für 5 Stunden bei 600 °C bestimmt.) Das SiO<sub>2</sub> / CB-Verhältnis in dem Produkt wird zu 0,35 bestimmt und das Produkt enthält 25 Gew.-% Silica bezogen auf das Gesamtproduktgewicht.

**[0133]** Die nassen Filterkuchen, die aus den Silica-Beispielen 1-5 erhalten wurden, werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10-25% Silica eingestellt und erneut mit einem mechanischen Rührer aufgeschlämmt. Gegebenenfalls wird die resultierende Silicaaufschlammung gemahlen, um die Aufschlammung zu fluidisieren, die Silicateilchenagglomeration zu verringern, die Silicateilchengrößenverteilung zu steuern und / oder die Viskosität der Silicaaufschlammung zu reduzieren. Zu diesem Zeitpunkt kann das Silicamaterial als flüssige Aufschlammung gepumpt werden. Jegliches Mahlen oder weitere mechanische Verarbeitung der Silicaaufschlammung kann durchgeführt werden, indem die unten in den Masterbatch-Beispielen beschriebenen Techniken an die niemals getrockneten Silicaaufschlammungen angepasst werden, die gemäß den obigen Silica-Beispielen 1-5 hergestellt wurden. In ähnlicher Weise können niemals getrocknete Silicaaufschlammungen, die gemäß den Silica-Beispielen 1 bis 5 hergestellt wurden, auf die Zielfeststoffgehalte, die Ionenkonzentration, den pH-Wert und den Grad der Destabilisierung durch die unten in den Masterbatch-Beispielen beschriebenen Techniken eingestellt werden. Das erneut aufgeschlämmt gefällte Silica wird in die Reaktionszone eines kontinuierlichen Reaktors gepumpt, wie hier und in den Figuren beschrieben. Die Verfahren, die in den nachstehenden Masterbatch-Beispielen (z. B. Beispiel 4) beschrieben sind, werden verwendet, um das Silica-Elastomer-Komposit zu bilden, das niemals getrocknete Silicateilchen umfasst. Da die Silicateilchen vor dem Trocknen durch Kautschukmoleküle in dem Latex eingeschlossen wurden, können die Teilchenkompaktierung und die Silica-Silica-Bindung im Vergleich zu nassen Masterbatch-Verfahren unter Verwendung von trockenen Silica-Produktionsmaterialien stark verringert oder unwesentlich gemacht werden. Die hierin beschriebenen Verfahren, bei denen niemals getrocknetes Silica verwendet wird, ergeben Silica-Elastomer-Komposite mit ausgezeichneten Anteilen an Silicadispersion, sowohl auf der Makro- als auch auf der Mikrodispersionsebene. Die ausgezeichnete Silicadispersion führt zu einem verbesserten Verschleiß, Abrieb und anderen mechanischen Eigenschaften nach dem Kompoundieren und Vulkanisieren des Silica-Elastomer-Komposit.

## MASTERBATCH-BEISPIELE

**[0134]** In diesen Beispielen war der „Feldlatex“ Feldlatex (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia) mit einem Trockenkautschukgehalt von etwa 30 Gew.-%. Das „Latexkonzentrat“ war ein Latexkonzentrat (hohe Ammoniakqualität, von Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia, oder von Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio), verdünnt um etwa 50% auf einen Trockenkautschukgehalt von etwa 30 Gew.-% unter Verwendung von reinem Wasser oder Wasser mit 0,6 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Ammoniak. Sofern in diesen Masterbatch-Beispielen nachstehend nichts anderes angegeben ist, war das „Silica“ das gefällte Silica ZEOSIL® Z 1165 MP von Solvay USA Inc., Cranbury, NJ (früher Rhodia). Für jedes nachstehende Masterbatch-Beispiel kann jedoch eine niemals getrocknete Silicaaufschlammung, die durch ein Verfahren der Silica-Beispiele 1-5 wie oben beschrieben hergestellt wurde, auf die Parameter des ersten Fluids eines solchen Masterbatch-Beispiels mit einem äquivalenten Effekt eingestellt werden und an seine Stelle treten.

**[0135]** Thermogravimetrische Analyse. Die tatsächlichen Silica-Beladungsmengen wurden durch Thermogravimetrische Analyse (TGA) nach der ISO 6231-Methode bestimmt.

**[0136]** Wassergehalt des Produkts. Das Testmaterial wurde in Stücke mit einer Größe von mm geschnitten und zur Messung in die Feuchtigkeitswaage (z. B. Modell MB35 und Modell MB45; Ohaus Corporation, Parsippany, New Jersey) geladen. Der Wassergehalt wurde 20 Minuten bis 30 Minuten bei 130 °C gemessen, bis die Testprobe ein konsistentes Gewicht erreichte.

**[0137]** Zeta-Potential der Aufschlammung. In diesen Beispielen wurde das Zeta-Potential von teilchenförmigen Aufschlammungen unter Verwendung eines ZetaProbe Analyzer™ von Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Florida, USA, gemessen. Mit der elektroakustischen Mehrfrequenz-Technologie misst die Zeta-Probe das Zeta-Potential direkt bei Teilchenkonzentrationen von bis zu 60 Vol.-%. Das Instrument wurde zuerst mit dem Kalibrierungsfluid KSiW kalibriert (2,5 mS / cm), das von Colloidal Dynamics zur Verfügung gestellt wurde. Eine 40 g Probe wurde dann in einen 30 ml Teflonbecher (Teil Nr. A80031) mit einem Rührstab gegeben und der Becher wurde auf ein Rührgerät (Teil Nr. A80051) mit 250 U / min Rührgeschwindigkeit gegeben. Die Messung wurde unter Verwendung der Tauchsonde 173 in einem Einzelpunktmodus mit einem

5-Punkt-Lauf bei Umgebungstemperatur (ungefähr 25 °C) durchgeführt. Die Daten wurden mit der ZP Version 2.14c Polar™ Software von Colloidal Dynamics analysiert. Die Zeta-Potential-Werte können negativ oder positiv sein, abhängig von der Polarität der Ladung auf den Teilchen. Die „Magnitude“ des Zeta-Potentials bezieht sich auf den Absolutwert (z. B. hat ein Zeta-Potential-Wert von -35 mV eine höhere Magnitude als ein Zeta-Potential-Wert von -20 mV). Die Magnitude des Zeta-Potentials spiegelt den Grad der elektrostatischen Abstoßung zwischen ähnlich geladenen Teilchen in der Dispersion wider. Je höher die Magnitude des Zeta-Potentials ist, desto stabiler sind die Teilchen in der Dispersion. Zeta-Potential-Messungen wurden an teilchenförmigen Silicaaufschlämmungen durchgeführt, die wie nachstehend beschrieben hergestellt wurden.

**[0138]** Trockenes Silica wurde abgewogen und mit entionisiertem Wasser unter Verwendung eines 18,9 Liter (5 Gallonen)-Eimers und eines Überkopflabormixers mit hoher Scherkraft mit einem ummantelten Rührer (Silverson, Modell AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; Betrieb bei 5200 bis 5400 U / min für 30 Minuten bis 45 Minuten) vereinigt. Sobald das Silica grob in Wasser dispergiert war und gepumpt werden konnte, wurde die Silicaaufschämmung über eine peristaltische Pumpe (Masterflex 7592-20-System - Antrieb und Steuerung, 77601-10 Pumpenkopf unter Verwendung eines I / P 73-Schlauchs; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) in eine Mischschleife mit einem Inline-Rotor-Stator-Mischer mit hoher Scherung (Silverson Modell 150LB, der nach der Peristaltikpumpe bei 60 Hz betrieben wurde) in einem Lauftank (114 Liter (30 Gallonen) konvexes Bodenöffnungsgefäß) überführt und gemahlen, um Silicaagglomerate und eventuell verbliebene Silicagranulate weiter zu zerkleinern. Die Aufschämmung in dem Lauftank wurde dann mit 2 l / min unter Verwendung der gleichen peristaltischen Pumpe durch die Mischschleife für eine Zeit zirkuliert, die für einen Umsatz von mindestens dem 5- bis 7-fachen des gesamten Aufschämmungsvolumens ausreichte (> 45 Minuten), um sicherzustellen, dass jegliche Silicaagglomerate ordnungsgemäß gemahlen und verteilt wurden. Ein Überkopfmischer (Ika Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) mit einem Ankerblatt mit niedriger Scherung, das mit etwa 60 U / min rotierte, wurde in dem Lauftank verwendet, um ein Gelieren oder Sedimentieren von Silicateilchen zu verhindern. Eine Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) oder Salz (Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumacetat oder Aluminiumsulfat, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) wurde zu der Aufschämmung in dem Lauftank nach dem Mahlen zugegeben. Die Menge an Silica in der Aufschämmung und die Art und Konzentration der Säure oder des Salzes sind in den spezifischen Beispielen unten angegeben.

**[0139]** Beispielhaftes Verfahren A. Wo in den folgenden Beispielen angegeben, wurde ein Verfahren unter Verwendung des beispielhaften Verfahrens A durchgeführt. In Verfahren A wurden trockenes gefälltes Silica und Wasser (kommunales Wasser, das zur Entfernung von teilchenförmigem Material filtriert wurde) zugesessen und vereinigt und dann in einer Rotor-Stator-Mühle gemahlen, um eine Silicaaufschämmung zu bilden, und die Silicaaufschämmung wurde weiter in einem Zufürtank unter Verwendung eines Rührers und einer anderen Rotor-Stator-Mühle vermahlen. Die Silicaaufschämmung wurde dann in einen mit zwei Rührern ausgestatteten Lauftank überführt. Die Silicaaufschämmung wurde von dem Lauftank durch einen Homogenisator und zurück in den Lauftank rezirkuliert. Eine Lösung von Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, Industriequalität, erhalten von Kong Long Huat Chemicals, Malaysia) oder Salz (Calciumnitrat, Industriequalität, erhalten von Mey Chem Chemicals, Malaysia) wurde dann in den Lauftank gepumpt. Die Aufschämmung wurde in dispergierter Form durch Rühren und gegebenenfalls mittels der Umwälzschleife in dem Lauftank gehalten. Nach einer geeigneten Zeitspanne wurde die Silicaaufschämmung mittels des Homogenisators einer begrenzten Reaktionszone (13), wie der in **Fig. 1a** gezeigten, zugeführt. Die Konzentration von Silica in der Aufschämmung und die Konzentration von Säure oder Calciumnitrat sind in den spezifischen Beispielen unten angegeben.

**[0140]** Der Latex wurde mit einer Peristaltikpumpe (bei weniger als etwa 275,8 kPa (40 psig) Druck) durch den zweiten Einlass (11) in die Reaktionszone (13) gepumpt. Die Latexströmungsrate wurde zwischen 300-1600 kg Latex / h eingestellt, um eine gewünschte Produktionsrate und Silicabeladungsmengen in dem resultierenden Produkt zu erhalten. Die homogenisierte Aufschämmung, die Säure oder Salz oder eine Kombination aus Säure und Salz enthält, wurde unter Druck von dem Homogenisator zu einer Düse (0,060 „-0,130“ Innendurchmesser (ID)) (3a) gepumpt, die durch den ersten Einlass (3), wie in **Fig. 1 (a)** gezeigt, dargestellt ist, so dass die Aufschämmung als ein Hochgeschwindigkeitsstrahl in die Reaktionszone eingeführt wurde. Bei Kontakt mit dem Latex in der Reaktionszone riss der mit einer Geschwindigkeit von 25 m / s bis 120 m / s fließende Strahl der Silicaaufschämmung den mit einer Geschwindigkeit von 1 m / s bis 11 m / s fließenden Latex mit. In Beispielen gemäß Ausführungsformen der Erfindung verursachte der Aufprall der Silicaaufschämmung auf den Latex ein inniges Vermischen der Silicateilchen mit den Kautschukteilchen des Latex, und der Kautschuk wurde koaguliert, wodurch die Silicaaufschämmung und der Latex in ein Material umgewandelt wurden, das eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umfasst, die 40 bis 95 Gew.-% Wasser enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, eingeschlossen in

dem Material. Es wurden Anpassungen an die Silicaaufschlämmsströmungsrate (500-1800 kg / h) oder die Latexströmungsrate (300-1800 kg / h) oder beides vorgenommen, um die Verhältnisse von Silica zu Kautschuk (z. B. 15-180 phr Silica) in dem Endprodukt zu modifizieren und um die gewünschte Produktionsrate zu erreichen. Die Produktionsraten (Trockenmaterialbasis) betrugen 200-800 kg / h. Spezifische Silicagehalte (durch TGA-Analyse) in dem Kautschuk nach dem Entwässern und Trocknen des Materials sind in den nachstehenden Beispielen aufgeführt.

**[0141]** Verfahren A Entwässerung. Das Material wurde aus der Reaktionszone bei Atmosphärendruck mit einer Strömungsrate von 200 bis 800 kg / h (Trockengewicht) in einen Entwässerungsextruder (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH) abgelassen. Der Extruder (8,5 Zoll ID) war mit einer Düsenplatte mit verschiedenen Düsenlochkonfigurationen ausgestattet und wurde mit einer typischen Rotordrehzahl von 90 bis 123 U / min, einem Düsenplattendruck von 2758 bis 8963 kPa (400 bis 1300 psig) und einer Leistung von 80 bis 125 kW betrieben. In dem Extruder wurde Silica-haltiger Kautschuk komprimiert und das aus dem Silica-haltigen Kautschuk ausgepresste Wasser wurde durch eine geschlitzte Trommel des Extruders ausgestoßen. Entwässertes Produkt, das typischerweise 15 bis 60 Gew.-% Wasser enthielt, wurde am Auslass des Extruders erhalten.

**[0142]** Verfahren A Trocknen und Abkühlen. Das entwässerte Produkt wurde in einen kontinuierlichen Compounder (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT; mit Rotoren # 7 und 15) getropft, wo es getrocknet, geknetet und mit 1-2 phr Antioxidationsmittel (z.B. 6PPD von Flexsys, St. Louis, MO) und gegebenenfalls Silanhaftvermittler (z. B. NXT-Silan, erhalten von Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8 Gew.-% Silan auf Silica-Gewichtsbasis). Die Temperatur des FCM-Wassermantels wurde auf 100 °C eingestellt, und die FCM-Temperatur an der Ausgangsöffnung betrug 140 °C bis 180 °C. Der Feuchtigkeitsgehalt des gekneteten, entwässerten Elastomerkomposit, das aus dem FCM austrat, betrug etwa 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Das Produkt wurde weiter auf einer offenen Mühle geknetet und abgekühlt. Eine Kautschukbahn des Elastomerkomposit wurde direkt aus der offenen Mühle geschnitten, gewalzt und in Luft gekühlt.

**[0143]** Beispielhaftes Verfahren B. Wo in den nachstehenden Beispielen angegeben, wurde ein exemplarisches Verfahren unter Verwendung des beispielhaften Verfahrens B durchgeführt. In Verfahren B wurde trockenes Silica gewogen und mit entionisiertem Wasser vereinigt unter Verwendung eines 18,9 Liter (5-Gallonen)-Eimers und eines Überkopflabormischers mit hoher Scherkraft mit einem ummantelten Rührer (Silverson Modell AX3, Silverson Machines, Inc., East Longmeadow, MA; Betrieb bei 5200 U / min bis 5400 U / min für 30 bis 45 Minuten). Sobald das Silica grob in Wasser dispergiert war und gepumpt werden konnte, wurde die Silicaaufschlämung über eine peristaltische Pumpe (Masterflex 7592-20-System - Antrieb und Steuerung, 77601-10 Pumpenkopf unter Verwendung eines I / P 73-Schlauches; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) in eine Mischschleife mit einem Inline-Rotor-Stator-Mischer mit hoher Scherung (Silverson Modell 150LB, der nach der Peristaltikpumpe bei 60 Hz betrieben wurde) in einem Lauftank (114 Liter (30 Gallonen) konvexes Bodenöffnungsgefäß) eingebracht und weiter gemahlen, um Silicaagglomerate und eventuell zurückgebliebene Granulate zu zerkleinern. Die Aufschlämung in dem Lauftank wurde dann mit 2 l / min durch die Mischschleife für eine Zeit zirkuliert, die für einen Umsatz von mindestens dem 5- bis 7-fachen des gesamten Aufschlämzungsvolumens ausreichte (> 45 Minuten), um sicherzustellen, dass jegliche Silicaagglomerate richtig gemahlen und dispergiert wurden. Ein Überkopfmischer (Ika Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) mit einem Ankerblatt mit niedriger Scherung, das mit etwa 60 U / min rotierte, wurde in dem Lauftank verwendet, um ein Gelieren oder Sedimentieren von Silicateilchen zu verhindern. Eine Säure (Ameisensäure oder Essigsäure, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) oder Salz (Calciumnitrat, Calciumchlorid, Calciumacetat oder Aluminiumsulfatsalz, Reagenzqualität von Sigma Aldrich, St. Louis, MO) wurde zu der Aufschlämung in dem Lauftank nach dem Mahlen hinzugefügt. Die Menge an Silica in der Aufschlämung und die Art und Konzentration der Säure oder des Salzes sind in Tabelle 4 für die spezifischen Beispiele unten angegeben.

**[0144]** Der Latex wurde unter Verwendung einer Peristaltikpumpe (Masterflex 7592-20-System - Antrieb und Steuerung, Pumpenkopf 77601-10 unter Verwendung eines I / P 73-Schlauches; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) durch einen zweiten Einlass (11) und in eine Reaktionszone (13), die ähnlich der in **Fig. 1 (b)** gezeigten konfiguriert ist, gepumpt. Die Latexströmungsrate wurde zwischen 25 kg / h und 250 kg / h eingestellt, um die Silica / Kautschuk-Verhältnisse der Elastomerkomposite zu modifizieren.

**[0145]** Als das Silica in dem Wasser gut dispergiert war, wurde die Aufschlämung aus dem Lauftank durch eine Membran dosierpumpe (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) durch einen Pulsationsdämpfer (um die Druckoszillation aufgrund der Membranwirkung zu reduzieren) entweder in die Reaktionszone oder in den

Lauftank über ein „T“-Verbindungsstück der Rückföhrschleife gepumpt. Die Richtung der Aufschämmung wurde durch zwei luftbetäigte Kugelventile gesteuert, von denen eines die Aufschämmung zu der Reaktionszone leitete und das andere die Aufschämmung zu dem Lauftank leitete. Als sie bereit war, die Silicaaufschämmung mit Latex zu vermischen, wurde die Leitung, die den ersten Einlass (3) zu der Reaktionszone speiste, durch Schließen beider Ventile auf 689,5 bis 1034 kPa (100 psig bis 150 psig) unter Druck gesetzt. Das Kugelventil, das die Aufschämmung zur Reaktionszone leitete, wurde dann geöffnet und unter Druck stehende Silicaaufschämmung wurde einer Düse [0,6096 bis 0,1778 cm (0,020' bis 0,070") ID] (3a), gezeigt in **Fig. 1 (b)**, bei einem Anfangsdruck von 689,5 bis 1034 kPa (100 psig bis 150 psig) zugeführt, so dass die Aufschämmung als ein Hochgeschwindigkeitsstrahl in die Reaktionszone eingeführt wurde. Bei Kontakt mit dem Latex in der Reaktionszone nahm der Strahl der Silicaaufschämmung, der mit einer Geschwindigkeit von 15 m / s bis 80 m / s strömte, den mit 0,4 m / s bis 5 m / s strömenden Latex mit. In Beispielen gemäß Ausführungsformen der Erfindung verursachte der Aufprall der Silicaaufschämmung auf den Latex ein inniges Vermischen der Silicateilchen mit den Kautschukteilchen des Latex, und der Kautschuk wurde koaguliert, wodurch die Silicaaufschämmung und der Latex in einen Elastomerkomposit umgewandelt wurden, umfassend die Silicateilchen und 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser, eingeschlossen in einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Die Strömungsrate der Silicaaufschämmung (40 kg / h bis 80 kg / h) oder die Latex-Strömungsrate (25 kg Latex / h bis 300 kg Latex / h) oder beide wurden eingestellt, um die Verhältnisse von Silica zu Kautschuk in dem resultierenden Produkt zu modifizieren (z. B. 15 phr bis 180 phr Silica) und um die gewünschten kontinuierlichen Produktionsraten (30 kg / h bis 200 kg / h auf Trockenmaterialbasis) zu erreichen. Die spezifischen Gehalte an Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis (phr) nach dem Entwässern und Trocknen sind in den nachstehenden Beispielen aufgeführt.

#### Verfahren B Entwässerung.

**[0146]** Material, das aus der Reaktionszone ausgetragen wurde, wurde wiedergewonnen und sandwichartig zwischen zwei Aluminiumplatten innerhalb einer Auffangschale angeordnet. Das „Sandwich“ wurde dann zwischen zwei Platten einer hydraulischen Presse eingefügt. Mit einem auf die Aluminiumplatten ausgeübten Druck von 17237 kPa(2500 psig) wurde in dem Kautschukprodukt eingeschlossenes Wasser ausgepresst. Falls erforderlich, wurde das ausgepresste Material zu einem kleineren Stück gefaltet und der Auspressvorgang wurde unter Verwendung der hydraulischen Presse wiederholt, bis der Wassergehalt des Kautschukprodukts unter 40 Gew.-% lag.

**[0147]** Verfahren B Trocknen und Abkühlen. Das entwässerte Produkt wurde in einen Brabender-Mischer (300 cm<sup>3</sup>) zum Trocknen und Kneten gegeben, um ein geknetetes, entwässertes Elastomerkomposit zu bilden. Ausreichend entwässertes Material wurde in den Mischer geladen, um die Rotoren zu bedecken. Die Anfangstemperatur des Mischers wurde auf 100 °C eingestellt und die Rotordrehzahl betrug im allgemeinen 60 U / min. Das in dem entwässerten Produkt verbleibende Wasser wurde während des Mischvorgangs in Dampf umgewandelt und aus dem Mischer verdampft. Als sich das Material im Mischer als Folge der Verdampfung ausdehnte, wurde jegliches überfließendes Material bei Bedarf entfernt. Eines oder beide von einem Silan-Haftvermittler (NXT-Silan, erhalten von Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8 Gew.-% Silan auf Silica-Gewichtsbasis) und / oder Antioxidationsmittel (6-PPD, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylen-diamin, Flexsys, St. Louis, MO) wurde gegebenenfalls zu dem Mischer gegeben, wenn die Mischertemperatur über 140°C lag. Als die Temperatur des Mischers 160 °C erreichte, wurde das Material im Inneren des Mischers bei 160 °C bis 170 °C gehalten, indem die Rotordrehzahl für 2 Minuten variiert wurde, bevor das Material abgelassen wurde. Das geknetete, entwässerte Elastomerkomposit wurde dann auf einer offenen Mühle verarbeitet. Der Feuchtigkeitsgehalt des aus der Mühle entnommenen Materials lag typischerweise unter 2 Gew.-%.

#### Herstellung von Kautschukmischungen

**[0148]** Das getrocknete Elastomerkomposit, das entweder durch Verfahren A oder Verfahren B erhalten wurde, wurde gemäß der Formulierung in Tabelle A und dem in Tabelle B umrissenen Verfahren compoudiert. Für Silica-Elastomer-Komposite, bei denen entweder Silan oder Antioxidationsmittel während des Trocknens zugegeben wurde, ist die Zusammensetzung der endgültigen Mischung wie in Tabelle A angegeben. Die Menge an Silan-Haftvermittler und / oder Antioxidationsmittel, die während des Compoundierens zugegeben wurde, wurde entsprechend eingestellt.

Tabelle A

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

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

Tabelle B

7	Zeit (min)	Operation
Stufe 1		Brabender-Mischer (300 cm <sup>3</sup> ), 65% Füllfaktor, 60 U/min, 100 °C
	0	Zugabe Kautschuk-Silica-Komposit
	1	Zugabe Silan-Haftvermittler, falls benötigt
		Halten für 2 Minuten, beginnend bei 150 °C
	2	Sweep und Zugabe von 6PPD und Mischen für 1 zusätzliche Minute bei 150 °C
	3	Sweep
		Austragung, 160 °C
		Sechsmaliges Durchführen durch Walzenmühle
Stufe 2		Brabender-Mischer (300 cm <sup>3</sup> ), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100 °C
	0	Zugabe Mischung aus Stufe 1
	1	Zugabe Zinkoxid und Stearinsäure
	2	Sweep
	4	Austragung, 150 °C
		Sechsmaliges Durchführen durch Walzenmühle
Stufe 3		Brabender-Mischer (300 cm <sup>3</sup> ), 63% Füllfaktor, 60 U/min, 100 °C
	0	Zugabe Mischung aus Stufe 2, Schwefel und Beschleuniger
	0,5	Sweep
	1	Austragung
		Walzenmahlen für eine Minute mit adäquatem Band. Austragung und Durchführen von 6 Durchgängen Walzenmahlung. Abzug als Bahn einer benötigten Dicke.

**[0149]** Die Vulkanisierung wurde in einer auf 150 °C eingestellten beheizten Presse für eine Zeit durchgeführt, die durch ein herkömmliches Kautschukrheometer bestimmt wurde (d. h. T90 + 10% von T90, wobei T90 die Zeit ist, 90% Vulkanisation zu erreichen).

Eigenschaften von Kautschuk / Silica-Mischungen.

**[0150]** Die Zugeigenschaften der vulkanisierten Proben (T300 und T100, Bruchdehnung, Zugfestigkeit) wurden gemäß dem ASTM-Standard D-412 gemessen. Tan delta 60° wurde unter Verwendung eines Bereichs der dynamischen Deformation in Torsion zwischen 0,01% und 60% bei 10 Hz und 60 °C bestimmt. Tan  $\delta_{\max}$  wurde als der maximale Wert von tan  $\delta$  60 innerhalb dieses Bereichs von Deformationen genommen.

#### Beispiel 1

**[0151]** Eine Silicaaufschämmung mit 27,8 Gew.-% Zeosil® 1165 Silica wurde wie oben in Verbindung mit dem Aufschämmungs-Zeta-Potential-Testverfahren beschrieben hergestellt. Die Aufschämmung wurde dann unter Verwendung von entweder entionisiertem Wasser oder einem Überstand, der aus der Ultrazentrifugation der Aufschämmung mit 27,8 Gew.-% erhalten wurde, verdünnt, um eine Reihe von Silicaaufschämmungen mit verschiedenen Silicakonzentrationen herzustellen. Das Zeta-Potential verschiedener Silicaaufschämmungen wurde gemessen, um die Beziehung zwischen der Konzentration des Silicas in der Aufschämmung und dem Zeta-Potential der Aufschämmung zu zeigen. Das Zeta-Potential der Silicaaufschämmung, wie in Tabelle 1 gezeigt, scheint von der Silicakonzentration abhängig zu sein, wenn die Silicaaufschämmung unter Verwendung von entionisiertem Wasser hergestellt wird. Wenn jedoch, wie in Tabelle 2 gezeigt, die Aufschämmung unter Verwendung des aus der Ultrazentrifugation der Aufschämmung mit 27,8 Gew.-% erhaltenen Überstands verdünnt wurde, bleibt das Zeta-Potential bei verschiedenen Silicakonzentrationen ungefähr gleich.

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

Silica-Konzentration in Aufschämmung (w/w)	6%	10%	15%	20%	22%	25%
Zeta-Potential (mV)	-46,4	-42,7	-39,6	-36,2	-34,7	-32,3
pH	5,19	5,04	4,92	4,86	4,83	4,77

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

Silica-Konzentration in Aufschämmung (w/w)	6%	22%
Zeta-Potential (mV)	-31,5	-31,4
pH	4,86	4,79

**[0152]** Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Zunahme der Magnitude des Zeta-Potentials, wenn solche Silica-Aufschämmungen mit entionisiertem Wasser verdünnt werden, hauptsächlich auf die Verringerung der Ionenstärke der Aufschämmung zurückzuführen ist. Es wird angenommen, dass die Ionen in der Silicaaufschämmung aus Restsalzen stammen, die in dem Silica aus dem Silicateilchenherstellungsverfahren vorhanden sind. Die hohe Magnitude des Zeta-Potentials der Silicaaufschämmungen (alle über 30 mV) zeigte an, dass das Silica eine hohe elektrostatische Stabilität in der Aufschämmung aufweist.

#### Beispiel 2

**[0153]** Die Wirkung der Zugabe von Salz oder Säure in verschiedenen Konzentrationen zu Silicaaufschämmungen auf das Zeta-Potential dieser Aufschämmungen ist in Tabelle 3 angegeben. Aufschämmungen wurden in entionisiertem Wasser durch das oben beschriebene Aufschämmungs-Zeta-Potential-Testverfahren hergestellt. Die in Tabelle 3 zusammengefassten Daten veranschaulichen die Abhängigkeit des Zeta-Potentials von Silicaaufschämmungen und destabilisierten Silicaaufschämmungen von der Silicakonzentration, der Salzkonzentration und der Säurekonzentration. Das Hinzufügen von Salz oder Säure zu einer Silicaaufschämmung verringert die Magnitude des Zeta-Potentials, somit die Stabilität der Silicaaufschämmung. Wie

in Tabelle 3 gezeigt, hängt das Zeta-Potential hauptsächlich von der Konzentration des Salzes oder der Säure in der Aufschlämmung oder destabilisierten Aufschlämmung und nicht von der Silicakonzentration ab.

Tabelle 3 Zeta-Potential der Aufschlämmung und destabilisierten Aufschlämmung von Silica bei verschiedenen Aufschlämmungskonzentrationen, Salzkonzentrationen und Säurekonzentrationen.

Silica-Konzentration in Aufschlämmung (Gew.-%)	[CaCl <sub>2</sub> ] (mM)	[Essigsäure] (mM)	[Ameisensäure] (mM)	Zeta (mV)	pH
22,0	0	0	0	-34,4	4,80
6,0	0	0	0	-45,0	ND
22,0	10,6	0	0	-24,2	4,49
22,0	29,7	0	0	-17,0	4,27
22,0	51,1	0	0	-14,6	4,17
22,0	105	0	0	-9,2	ND
22,0	155	0	0	-6,4	ND
6,0	4,6	0	0	-29,9	ND
6,0	10,4	0	0	-23,4	ND
6,0	27,6	0	0	-18,5	ND
6,0	46,4	0	0	-15,4	ND
6,0	140	0	0	-7,7	ND
22,0	0	98	0	-23,6	3,72
22,0	0	192	0	-21,4	3,65
22,0	0	564	0	-17,1	3,26
22,0	0	1857	0	-12,7	ND
6,0	0	27	0	-33,6	3,84
6,0	0	45	0	-29,9	3,68
6,0	0	174	0	-22,1	3,38
6,0	0	431	0	-18,9	3,61
22,0	0	0	118	-15,3	3,17
22,0	0	0	197	-14,2	2,96
22,0	0	0	731	-10,7	2,46
22,0	0	0	1963	-6,5	2,04
6,0	0	0	36	-17,7	3,07
6,0	0	0	42	-17,4	3,04
6,0	0	0	168	-14,6	2,62
6,0	0	0	456	-11,4	2,29
22,0	10,7	0	130	-12,9	3,04
22,0	26,6	0	248	-9,0	2,78
22,0	101	0	978	-3,1	2,10
6,0	4,7	0	36	-15,9	3,12
6,0	46,4	0	224	-10,1	2,41

ND = nicht bestimmt.

**[0154]** Die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse veranschaulichen die Abhängigkeit des Zeta-Potentials von Silicaaufschlammungen und destabilisierten Silicaaufschlammungen von der Essigsäurekonzentration und der Silicakonzentration. Die Daten zeigen, dass die Zeta-Potential-Werte stärker von der Säurekonzentration abhängen als von der Silicakonzentration. Eine ähnliche Beziehung zwischen Zeta-Potential zu Säurekonzentration und Silicakonzentration wird für Ameisensäure beobachtet. Bei einer gegebenen Konzentration verringert Ameisensäure die Zeta-Potential-Magnitude stärker als Essigsäure. Wie in Tabelle 3 gezeigt, war eine Kombination von Ameisensäure und Calciumchlorid zur Verringerung der Zeta-Potential-Magnitude wirksam. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass die Stabilität von Silicateilchen in der Aufschlammung durch Zugabe von Destabilisierungsmitteln wie Säure oder Salz oder einer Kombination von Säure und Salz wirksam reduziert werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden für Calciumnitrat und Calciumacetat beobachtet.

### Beispiel 3

**[0155]** In diesem Beispiel wurde die Wichtigkeit der Destabilisierung der Dispersion von Silicateilchen vor dem Inkontaktbringen der Silicadispersion mit Elastomerlatex festgestellt. Insbesondere wurden vier Experimente unter Verwendung der Mischvorrichtung (c) in **Fig. 1** durchgeführt, die mit drei Einlässen (3, 11, 14) zum Einführen von bis zu drei Fluiden in eine begrenzte Reaktionszone (13) ausgestattet war, so dass ein Fluid auf die anderen Fluide in einem Winkel von 90 Grad als Hochgeschwindigkeitsstrahl mit einer Geschwindigkeit von 15 m / s bis 80 m / s auftraf (siehe **Fig. 1 (c)**). In drei der vier Experimente wurde das Silica wie oben in Verfahren B beschrieben gemahlen und Essigsäure wurde gegebenenfalls wie in den Beispielen 3-A bis 3-D unten beschrieben zugegeben. Die Aufschlammung oder destabilisierte Aufschlammung wurde dann auf 689,5 bis 1034 kPa (100 psig bis 150 psig) unter Druck gesetzt und in die begrenzte Reaktionszone durch den Einlass (3) mit einer Volumenstromrate von 60 Liter pro Stunde (l / h) zugeführt, so dass die Aufschlammung oder destabilisierte Aufschlammung als Hochgeschwindigkeitsstrahl mit 80 m / s in die Reaktionszone eingeführt wurde. Zur gleichen Zeit wurde Naturkautschuklatexkonzentrat (60CX12021-Latex, 31 Gew.-% Trockenkautschukgehalt, von Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio, verdünnt mit entionisiertem Wasser) in den zweiten Einlass (11) durch eine Peristaltikpumpe mit einer Volumenstromrate von 106 l / h und Geschwindigkeit von 1,8 m / s eingeführt. Diese Raten wurden ausgewählt und die Ströme wurden eingestellt, um ein Elastomerkompositprodukt zu ergeben, das 50 phr (Teile pro hundert Gewicht trockener Kautschuk) Silica umfasste. Die Silicaaufschlammung oder die destabilisierte Silicaaufschlammung und der Latex wurden durch Vereinigen des Latexstroms mit niedriger Geschwindigkeit und des Hochgeschwindigkeitsstrahls der Silicaaufschlammung oder destabilisierten Aufschlammung durch Mitreißen des Latexstroms in dem Strahl der Silicaaufschlammung oder der destabilisierten Silicaaufschlammung am Auftreffpunkt gemischt. Die Produktionsrate (auf einer Trockenmaterialbasis) wurde auf 50 kg / h eingestellt. Spezifische tatsächliche Verhältnisse von Silica zu Kautschuk in Kautschuk-Kompositen, die durch das Verfahren hergestellt werden, sind in den nachstehenden Beispielen aufgeführt. TGA wurde nach dem Trocknen gemäß der Verfahren B-Methode durchgeführt.

#### Beispiel 3-A:

**[0156]** Erstes Fluid: Eine destabilisierte wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica mit 6,2 Gew.-% (oder 1,18 M) Essigsäure wurde wie in dem oben beschriebenen Verfahren B beschrieben hergestellt. Das Zeta-Potential der destabilisierten Aufschlammung betrug -14 mV, was anzeigt, dass die Aufschlammung durch die Säure signifikant destabilisiert wurde. Die destabilisierte Silicaaufschlammung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlass (3) gepumpt.

**[0157]** Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) zugeführt.

**[0158]** Das erste Fluid traf auf das zweite Fluid in der Reaktionszone.

**[0159]** Ergebnisse: Eine Inversion von flüssiger zu fester Phase trat in der Reaktionszone auf, wenn die destabilisierte Silicaaufschlammung und der Latex innig vermischt wurden durch Mitreißen des Latexstroms mit niedriger Geschwindigkeit in den Hochgeschwindigkeitsstrahl der destabilisierten Silicaaufschlammung. Während des Mitreißverfahrens wurde das Silica innig in den Latex verteilt und das Gemisch koagulierte zu einer festen Phase, die 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% Wasser enthielt. Als Ergebnis wurde am Ausgang der Reaktionszone (15) eine Strömung einer festen, Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in wormartiger oder seilartiger Form erhalten. Das Komposit war elastisch und konnte auf 130% der ursprünglichen Länge gestreckt werden, ohne zu brechen. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass das Elastomerkomposit 58 phr Silica enthielt.

## Beispiel 3-B:

**[0160]** Erstes Fluid: Eine destabilisierte wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica mit 6,2 Gew.-% Essigsäure wurde gemäß dem oben beschriebenen Verfahren B hergestellt. Das Zeta-Potential der Aufschämmung betrug -14 mV, was anzeigt, dass die Aufschämmung durch die Säure signifikant destabilisiert wurde. Die destabilisierte Silicaaufschämmung wurde kontinuierlich unter Druck in den ersten Einlass (3) gepumpt.

**[0161]** Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) zugeführt.

**[0162]** Drittes Fluid: Entionisiertes Wasser wurde auch durch den dritten Einlass (14) mit einer Volumenstromrate von 60 l / h und einer Geschwindigkeit von 1,0 m / s in die Reaktionszone injiziert.

**[0163]** Die drei Fluide trafen aufeinander und trafen sich in der Reaktionszone.

**[0164]** Ergebnisse: In der Reaktionszone fand eine Inversion von flüssiger zu fester Phase statt, und aus dem Auslass der Reaktionszone wurde eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in einer seil- oder wurmartigen Form erhalten. Eine signifikante Menge an trüber Flüssigkeit, die Silica und / oder Latex enthielt, strömte aus dem Ausgang (7) mit der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase. Die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase enthielt 70 Gew.-% bis 75 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Komposit. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass das Elastomerkomposit 44 phr Silica enthielt. Somit hatte die Zugabe von Wasser durch den dritten Einlass einen negativen Einfluss auf das Verfahren, was zu einem Produkt mit einem niedrigeren Silica-gehalt (44 phr im Gegensatz zu 58 phr in Beispiel 3-A) und einem signifikanten Abfallprodukt führte.

## Beispiel 3-C:

**[0165]** Erstes Fluid: Eine 10 gewichtsprozentige wässrige Essigsäurelösung ohne Silica wurde hergestellt. Eine kontinuierliche Beschickung des Säurefluids wurde unter Verwendung einer Peristaltikpumpe mit einer Volumenstromrate von 60 l / h durch den dritten Einlass (14) in die Reaktionszone mit einer Geschwindigkeit von 1,0 m / s zum Zeitpunkt des Eintritts in die Reaktionszone gepumpt.

**[0166]** Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) mittels einer peristaltischen Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 1,8 m / s und einer Volumenstromrate von 106 l / h zugeführt.

**[0167]** Die zwei Fluide trafen aufeinander und trafen sich in der Reaktionszone.

**[0168]** Ergebnisse: Eine feste wurmartige, klebrige Kautschukphase wurde gebildet. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass die feste Kautschukphase kein Silica enthielt.

## Beispiel 3-D:

**[0169]** Erstes Fluid: Eine wässrige Dispersion von 25 Gew.-% Silica ohne Essigsäure wurde gemäß dem oben beschriebenen Verfahren B hergestellt. Die Silicaaufschämmung wurde unter Druck kontinuierlich in den ersten Einlass (3) mit einer Volumenstromrate von 60 l / h und mit einer Geschwindigkeit von 80 m / s am Eintrittspunkt in die Reaktionszone gepumpt. Das Zeta-Potential der Aufschämmung betrug -32 mV, was anzeigt, dass Silica in der Aufschämmung stabil dispergiert war. Daher wurde in diesem Beispiel 3-D die Silicaaufschämmung durch Zugabe von Säure zu der Aufschämmung vor dem Auftreffen auf die Latexflüssigkeit nicht destabilisiert.

**[0170]** Zweites Fluid: Elastomerlatex wurde der Reaktionszone durch den zweiten Einlass (11) mittels einer peristaltischen Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 1,8 m / s und einer Volumenstromrate von 106 l / h zugeführt.

**[0171]** Drittes Fluid: Nach einer Anfangsperiode eines kontinuierlichen Stroms des ersten und des zweiten Fluids wurde eine 10 gewichtsprozentige wässrige Essigsäurelösung durch den dritten Einlass (14) in die Reaktionszone mit einer Volumenstromrate, die von 0 l / h auf 60 l / h anstieg, und einer Geschwindigkeit, die von 0 m / s auf 1,0 m / s anstieg, injiziert. Alle drei Fluide trafen aufeinander und mischten sich in der Reaktionszone.

**[0172]** Ergebnisse: Anfangs bildete sich vor der Injektion von Säure keine Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase und nur trübe Flüssigkeit trat aus dem Reaktionszonenausgang (15) aus. Nach der Injektion von Säure in die Reaktionszone (13) begann sich eine wurmartige, halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu bilden, wenn der Essigsäurestrom durch den dritten Einlass von 0 l / h auf 60 l / h erhöht wurde. Die Materialien, die aus dem Ausgang strömten, enthielten noch eine signifikante Menge an trüber Flüssigkeit, was auf eine erhebliche Menge an Abfall hindeutet. Die TGA-Analyse des getrockneten Produkts zeigte, dass die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die in diesem Versuchslauf gebildet wurde, nur 25 phr Silica enthielt. Basierend auf den gewählten Herstellungsbedingungen und der Menge an verwendetem Silica, hätte das Silica eine Silica-haltige Kautschukphase ergeben, die mehr als 50 phr Silica umfasst, wenn das Silica im Wesentlichen in die Silica-haltige Kautschukphase wie in Beispiel 3-A eingebaut worden wäre.

**[0173]** Diese Experimente zeigen, dass die Silicaaufschämmung vor dem anfänglichen Aufprall auf den Elastomerlatex destabilisiert werden muss, um die gewünschte Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase zu erhalten. Beispiel 3-A erreichte, was als effizientes Einfangen des Silicas in der festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase angesehen wurde, wohingegen Beispiel 3-D ein Vergleichsverfahren unter Verwendung einer anfänglich stabilen Silicaaufschämmung veranschaulicht und weniger als die Hälfte der Wirksamkeit von Beispiel 3-A unter Verwendung einer anfänglich destabilisierten Silicaaufschämmung zeigt. Die Beobachtung einer trüben Flüssigkeit, die aus dem Austrittsbereich der Reaktionszone austritt, zeigt ein unzureichendes Mischen des Silicas mit dem Latex und einen geringeren Anteil an Silica, der in der kontinuierlichen Kautschukphase eingeschlossen ist. Es wird angenommen, dass in den Vergleichsverfahren 3B und 3D die Destabilisierung von Fluiden während des Mischens unzureichend war. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass ein schlechtes Einfangen von Silica auftritt, wenn zusätzliches Fluid zugegeben wird, während das erste Fluid und das zweite Fluid miteinander vermischt werden, und solche Verfahrensbedingungen erzeugen unerwünschte Mengen an Abfall.

#### Beispiel 4

**[0174]** In diesen Beispielen wurde das Verfahren gemäß verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung in der in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung (entweder (a) oder (b)) unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, wie in Tabelle 4 beschrieben, wobei entweder das oben beschriebene Verfahren A oder Verfahren B verwendet wurde. Die Betriebsbedingungen wurden so gewählt, dass eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mit den in Tabelle 4 angegebenen Verhältnissen von Silica zu Kautschuk erhalten wurde.

Tabelle 4

Beispiel	Verfahren A/B	Silica <sup>a</sup> Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Latex Typ	Kautschuk -Gehalt in Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew.-% NH <sub>3</sub> (Gew.-%)	Salztyp	Salzkonz. in Aufschl. (Gew.-%)	Zeta-Pot. (Est.) <sup>b</sup> (mV)
4-1	A	20	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	-12,2
4-2	B	25	Konz.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75	-13,9
4-3	B	25	Feld	33	0,60	N/A	0,00	-10,5
4-4	A	18,5	Konz.	31	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75	-14,1
4-5	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,39	-18,4
4-6	B	20	Konz.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-1,8
4-7	A	20,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12,2
4-8	A	10,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	-17,1
4-9	A	10,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	-17,1
4-10	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12,2
4-11	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-12,2
4-12	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,3	-10,6
4-13	A	10,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	-15,4

Beispiel	Verfahren A/B	Silica <sup>a</sup> Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Latex Typ	Kautschuk -Gehalt in Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew.-% NH <sub>3</sub> (Gew.-%)	Salztyp	Salzkonz. in Aufschl. (Gew.-%)	Zeta-Pot. (Est.) <sup>b</sup> (mV)
4-14	A	10,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	-15,4
4-15	A	20,0	Konz.	31,9	0,53	N/A	0	-15,1
4-16	A	10,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,55	-6,6
4-17	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
4-18	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
4-19	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
4-20	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
4-21	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
4-22	A	16,0	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-1,8
4-23	B	25	Konz.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,60	-12,8
4-24	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-10,6
4-25	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-10,4
4-26	A	19,6	Feld	32,8	0,66	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,90	-12,9
4-27	A	19,6	Feld	32,8	0,66	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,90	-12,9
4-28	B	25	Konz.	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75	-13,9
4-29	B	25	Feld	33,0	0,60	N/A	0,00	-9,8
4-30	B	25	Konz.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,50	-6,9
4-31	B	25	Feld	33,0	0,60	N/A	0,00	-7,7
4-32	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0,00	-10,6
4-33	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0,00	-10,4
4-34	B	25	Konz.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,00	-9,5
4-35	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,22	-22,0
4-36	B	25	Konz.	31	0,60	N/A	0,00	-13,7
4-37	B	25	Konz.	31,0	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,52	-12,8
4-38	A	15,0	Feld	32,8	0,66	N/A	0,00	-11,3
4-39	A	16,5	Konz.	30,6	0,68	N/A	0,00	-16,5
4-40	B	25	Konz.	30,9	0,30	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,04	-5,0
4-41	B	15	Konz.	30,5	0,27	N/A	0,00	-20,0
4-42	B	25	Konz.	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,59	-3,0
4-43	B	25	Konz.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	-12,1

N / A = nicht anwendbar

a. Die Beispiele 4-6 und 4-22 verwendeten Agilon 454-Silica (mit Silan-Haftvermittlern behandeltes gefälltes Silica, erhalten von PPG Industries Inc.). Die Beispiele 4-24 und 4-32 verwendeten Zeosil® 175GR Silica (herkömmliches gefälltes Silica, erhalten von Solvay S.A.). Die Beispiele 4-25 und 4-33 verwendeten Zeosil® Premium 200MP Silica (HDS mit einer großen Oberfläche von 200 m<sup>2</sup> / g, bezogen von Solvay S.A.). Beispiel 4-41 verwendete Hi-Sil ® 243LD Silica (erhalten von PPG Industries Inc. und Beispiel 4-42 verwendete Agilon 400 Silica (erhalten von PPG Industries Inc.). Alle anderen Beispiele verwendeten ZEOSIL® Z1165 MP gefälltes Silica. Beispiel 4-38 enthielt 1,5 Gew.-% (bezogen auf das gesamte Aufschlammungsgewicht) N134-Ruß (Cabot Corporation) in der Silicaaufschlammung.

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

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bei-spiel	Säure-Typ	Säure Gew.-% in Auf-schläm-mung (Gew.-%)	Säure/NH <sub>3</sub> molares Verhältnis	Ein-lassdü-sen-ge-schwind-igkeitc (m/s)	Tats. Silica-Bela-dung (phr)	Auf-schläm-mungsströ-mungs-rate <sup>d</sup> (U/h)	Latexst-römung-rate <sup>d</sup> (l/h)	Strömungs-verhältnis Aufschläm-mung / Latex (v/v)
4-1	N/A	0	0,00	49	38,4	540	703	0,77
4-2	N/A	0	0,00	75	86,3	60	59	1,01
4-3	Ameisen-	2,5	1,45	11	69	60	76	0,79
4-4	N/A	0	0	50	26	788	1541	0,51
4-5	N/A	0	0	47	45,6	827	1112	0,74
4-6	N/A	0	0,00	76	49,2	60	56	0,94
4-7	N/A	0	0,00	75	54,8	828	593	1,40
4-8	N/A	0	0,00	78	29,5	950	805	1,18
4-9	N/A	0	0,00	78	63,6	950	379	2,51
4-10	N/A	0	0,00	76	45,4	738	794	0,93
4-11	N/A	0	0,00	76	76,9	738	491	1,50
4-12	N/A	0	0,00	76	38,2	738	938	0,79
4-13	N/A	0	0,00	78	52	950	484	1,96
4-14	N/A	0	0,00	78	77,8	950	300	3,17
4-15	Essig-	4,70	4,01	75	25,4	828	593	1,40
4-16	Essig-	2,35	3,21	78	18,1	950	403	2,36
4-17	Essig-	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14
4-18	Essig-	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43
Bei-spiel	Säure-Typ	Säure Gew.-% in Auf-schläm-mung (Gew.-%)	Säure/NH <sub>3</sub> molares Verhältnis	Ein-lassdü-sen-ge-schwind-igkeitc (m/s)	Tats. Silica-Bela-dung (phr)	Auf-schläm-mungsströ-mungssra-te <sup>d</sup> (l/h)	Latexst-römung-rate <sup>d</sup> (l/h)	Strömungs-verhältnis Aufschläm-mung / Latex (v/v)
4-19	Essig-	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14
4-20	Essig-	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86
4-21	Essig-	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64
4-22	N/A	0	0,00	117	46,6	966	773	1,25
4-23	N/A	0	0,00	75	50,4	60	68	0,88
4-24	Ameisen-	2,5	2,93	6475	60	5160	81	0,74
4-25	Ameisen-	2,6	2,34	75	47	60	103	0,58
4-26	N/A	0	0,00	103	110	1639	827	1,98
4-27	N/A	0	0,00	119	175	1902	648	2,94
4-28	N/A	0	0,00	75	86,3	60	59	1,01
4-29	Ameisen-	3,2	1,45	21	97	60	97	0,62

Beispiel	Säure-Typ	Säure Gew.-% in Aufschlammung (Gew.-%)	Säure/NH <sub>3</sub> molares Verhältnis	Einlassdüsengeschwindigkeit <sup>c</sup> (m/s)	Tats. Silica-Beladung (phr)	Aufschlammungsströmungsrate <sup>d</sup> (U/h)	Latexströmungsrate <sup>d</sup> (l/h)	Strömungsverhältnis Aufschlammung / Latex (v/v)
4-30	N/A	0	0	19	138	60	43	1,38
4-31	Ameisen-	7,1	1,45	29	27	60	214	0,28
4-32	Ameisen-	2,5	4,19	75	ND	60	57	1,06
4-33	Ameisen-	2,6	4,26	75	ND	60	57	1,06
4-34	N/A	0	0,00	19	122	60	37	1,63
4-35	N/A	0	0,00	87	ND	1090	932	1,17
4-36	Essig-	6,2	1,82	64	58	60	114	0,53
4-37	Ameisen-	0,9	1,47	29	ND	60	57	1,06
4-38	Ameisen-	2,0	1,59	41	44	800	626	1,28
4-39	Essig-	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08
4-40	N/A	0	0,00	29	ND	60	88	0,68
4-41	Essig-	1,8	4,11	77	29	60	30	2,02
4-42	N/A	0	0	75	70,9	60	58	1,04
4-43	N/A	0	0	75	ND	60	142	0,42

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

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

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

**[0175]** In allen Beispielen mit Ausnahme der Beispiele 4-13 und 4-14 ergaben die gewählten Betriebsbedingungen eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in ungefähr zylindrischer Form. Das Produkt enthielt eine größere Menge Wasser, war elastisch und komprimierbar und verdrängte Wasser und zurückgehaltenen Feststoffgehalt, wenn es manuell komprimiert wurde. Das feste Material konnte gedehnt werden, zum Beispiel konnte das Material von Beispiel 4-17 auf 130-150% seiner ursprünglichen Länge gestreckt oder verlängert werden, ohne zu brechen. Es wurde beobachtet, dass Silicateilchen gleichmäßig in einer kontinuierlichen Kautschukphase verteilt waren, und dieses Produkt war im Wesentlichen frei von freien Silicateilchen und größeren Silicakörnern, sowohl auf äußerem als auch auf inneren Oberflächen. In einigen der Beispiele (4-13 und 4-14) ergaben die ausgewählten Betriebsbedingungen ein halbfestes Produkt mit einer pastenartigen Konsistenz, umfassend eine halbfeste, Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase. Bei visueller Untersuchung wurden Silicateilchen beobachtet, die innerhalb der Kautschukphase eingeschlossen und gleichmäßig verteilt waren. Das halbfeste Material verdrängte Wasser und den zurückgehaltenen Feststoffgehalt bei der weiteren Verarbeitung in einem oder mehreren nachfolgenden Vorgängen, die ausgewählt wurden, um das pastenartige Material zu einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu entwickeln. Für die Bildung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase musste nicht nur das Silica destabilisiert werden (z. B. durch vorherige Behandlung mit Säuren und / oder Salzen), sondern es mussten auch die Volumenstromraten der destabilisierten Silicaaufschlammung relativ zu dem Latex eingestellt werden, und zwar nicht nur, um ein gewünschtes Silica / Kautschuk-Verhältnis (phr) in dem Elastomerkomposit zu erreichen, sondern auch, um den Grad der Aufschlammungsdestabilisierung auf die Vermischungsrate von Aufschlammung und Latex und die Koagulationsrate von Latexkautschukteilchen abzustimmen. Durch solche Einstellungen wurde, als die Silicaaufschlammung den Latex mitriß und die Silicateilchen innig in dem Kautschuk verteilte, der Kautschuk in dem Latex eine feste oder halbfeste kontinuierliche Phase, alles innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde nach dem Vereinigen der Fluide in dem begrenzten Volumen der Reaktionszone. Somit bildete das Verfahren einzigartige Silica-Elastomer-Komposite mittels

eines kontinuierlichen Fluidaufprallschritts, der mit ausreichender Geschwindigkeit, ausgewählten Fluidkonzentrationen und -volumina und eingestellten Fluidströmungsraten durchgeführt wurde, um das feine teilchenförmige Silica innerhalb des Latex gleichmäßig und innig zu verteilen und parallel dazu, wenn eine solche Verteilung erfolgt, eine Inversion von flüssiger zu fester Phase des Kautschuks zu bewirken.

#### Vergleichsbeispiel 5

**[0176]** In diesen Vergleichsbeispielen wurden die gleichen grundlegenden Schritte und Vorrichtungen wie in Beispiel 4 beschrieben verwendet, aber die Kombination der Verfahrensbedingungen, die für jedes der Vergleichsbeispiele in Tabelle 5 ausgewählt wurden, ergab keine feste oder halbfeste kontinuierliche Kautschukphase und ein Silica-Elastomer-Komposit konnte nicht hergestellt werden. Die nachstehende Tabelle 5 gibt die Konzentration von Silica in der Aufschlämmung und gegebenenfalls die Konzentration von Essigsäure oder Calciumnitrat und andere Einzelheiten dieser Beispiele an.

Tabelle 5

Ver-gleichsbeispiel	Ver-fahre-n A/B	Silica Kon-zentra-tion in Auf-schläm-mung (Gew.-%)	Latex Typ	Kaut-schuk-Gehalt des Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew.-% NH <sub>3</sub> (Gew.-%)	Salz Typ	Salzkon-zentra-tion in Auf-schläm-mung (Gew.-%)	Essig-säure-kon-zentra-tion in Auf-schläm-mung (Gew.-%)	Säure/N-H <sub>3</sub> mola-res Verhältnis
5-1	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,22	N/A	0
5-2	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,48	N/A	0
5-3	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	N/A	0
5-4	A	20,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,3	N/A	0
5-5	A	10,0	Feld	32,7	0,35	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,65	N/A	0
5-6	A	20,0	Konz.	31,9	0,53	N/A	0	4,70	0,66
5-7	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	2,80	0,98
5-8	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	0	0,00
5-9	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	N/A	0	0	0,00
5-10	A	18,5	Konz.	30,6	0,70	N/A	0	0	0,00
5-11	B	20	Konz.	30,5	0,27	N/A	0	0	0,00
5-12	A	16,0	Konz.	31,9	0,53	N/A	0	0	0,00

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Ver-gleichsbeispiel	Zeta-Poten-tial (Est.) <sup>a</sup> (mV)	Einlassdü-sen Geschwin-digkeit <sup>b</sup> (m/s)	Silica/Kautschu k Verhältnis (phr)	Aufschläm-mung Strömungsra-te <sup>c</sup> (l/h)	Latex Strömungs-rate <sup>c</sup> (l/h)	Strömungs-verhältnis Auf-schlämung / Latex (v/v)
5-1	-22,0	65	50	818	1118	0,73
5-2	-17,0	50	30	792	1807	0,44
5-3	-12,2	76	40	738	1289	0,57
5-4	-10,6	76	40	738	1289	0,57
5-5	-15,4	78	60	950	524	1,81

Ver-gleichsbeispiel	Zeta-Poten-tial (Est.) <sup>a</sup> (mV)	Einlassdü-sen Geschwin-digkeit <sup>b</sup> (m/s)	Silica/Kautschuk Verhältnis (phr)	Aufschläm-mung Strömungsra-te <sup>c</sup> (l/h)	Latex Strömungs-rate <sup>c</sup> (l/h)	Strömungs-verhältnis Auf-schlämmung / Latex (v/v)
5-6	-15,1	76	20	630	2255	0,28
5-7	-17,6	76	25	630	1761	0,36
5-8	-32,0	75	50	60	114	0,53
5-9	-37	82	30	792	1807	0,44
5-10	-37	85	50	818	1118	0,73
5-11	-4,8	76	70	60	64	0,94
5-12	-7,9	67	50	552	619	0,89
N / A = nicht anwendbar.						

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

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

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

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

**[0177]** Vergleichsbeispiele 5-8, 5-9 und 5-10 zeigen, dass ohne Vordestabilisierung von Silica in der Aufschämmung keine Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase hergestellt wurde, selbst wenn die verbleibenden Verfahrensschritte gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wurden. Die Vergleichsbeispiele 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6 und 5-7 zeigen, dass selbst bei vorhergehender Destabilisierung von Silica in der Aufschämmung (Zeta-Potential von Silica unter 25 mV) eine Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mit der Kombination von relativen Volumenstromraten und dem Grad der Verdünnung des Destabilisierungsmittels (z. B. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder Essigsäure) in der Reaktionszone nicht hergestellt werden konnte, wenn die Fluide gemischt wurden. Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass eine so geringe Konzentration des Destabilisierungsmittels in der Mischung aus Aufschämmung und Latex in der Reaktionszone die Koagulationsrate von Latexkautschukteilchen verringern kann, so dass in der kurzen Verweilzeit in der Reaktionszone keine kontinuierliche Kautschukphase darin gebildet werden kann.

**[0178]** In dem Vergleichsbeispiel 5-1 wurde mit 18,5 Gew.-% destabilisierter Silicaaufschämmung und 30,6 Gew.-% DRC-Latexkonzentrat ein relatives Strömungsverhältnis von destabilisierter Aufschämmung zu Latex auf 0,73 (V / V) eingestellt, um ein Verhältnis von Silica zu Kautschuk von 50 phr in die Reaktionszone zu liefern. Es wird angenommen, dass Latexkautschukteilchen nicht innerhalb der 0,48 Sekunden Verweilzeit des Gemisches in der Reaktionszone bei einem solchen relativ niedrigen Volumenstromverhältnis von destabilisierter Aufschämmung zu Latex koagulierten, wodurch die ursprüngliche Konzentration von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von 14,8 mM in der destabilisierten Silicaaufschämmung in der Reaktionszone um 58% auf 6,2 mM verdünnt wurde. Daher war es unter diesen Bedingungen nicht möglich, eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase, die 50 phr Silica enthielt, herzustellen. Wenn jedoch eine höhere Salzkonzentration (z. B. 0,5 Gew.-% für Erfindungsbeispiel 4-8 gegenüber 0,22 Gew.-% für Vergleichsbeispiel 5-1) verwendet wurde (Zeta-Potential von -17,1 mV gegenüber -22 mV) und das Volumenstromverhältnis von Aufschämmung zu Latex auf 0,73 eingestellt wurde, um 50 phr Silica-haltigen Kautschuk zu erzeugen, wurde ein geeignetes Produkt hergestellt.

**[0179]** Vergleichsbeispiel 5-3 zeigt, dass eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase bei Einstellungen von 40 phr Silica und einem Volumenstromverhältnis von destabilisierter Aufschämmung zu Feldlatex von 0,57 (V / V) nicht hergestellt werden konnte, während solche Produkte hergestellt wurden, wenn das

Strömungsverhältnis 0,93 und 1,50 betrug, wodurch ein Elastomerkomposit mit 45,4 phr bzw. 76,9 phr Silica gebildet wurde (Erfindungsbeispiele 4-10 und 4-11). Die höheren Volumenstromverhältnisse von Aufschämmung zu Latex in den Erfindungsbeispielen 4-10 und 4-11 führten zu einer geringeren Verdünnung des Salzes in der Reaktionszone als im Vergleichsbeispiel 5-3, wodurch eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschuk-Phase erzeugt wurde.

**[0180]** Die Salzkonzentration in der 18,5%igen destabilisierten Silicaaufschämmung des Vergleichsbeispiels 5-2 betrug 0,48% mit einem Zeta-Potential von -17 mV, was einen Grad der Destabilisierung anzeigt, der denen der Erfindungsbeispiele 4-4 (-14,1 mV) und 4-5 (-18,4 mV) entspricht, jedoch wurde bei einer Produktionseinstellung von 30 phr Silicagehalt mit Latexkonzentrat bei dem für das Vergleichsbeispiel 5-2 gewählten relativ niedrigen Strömungsverhältnis keine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase gebildet. Ohne sich auf irgendeine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass eine zu starke Verdünnung der Salz- und / oder destabilisierten Silicaaufschämmung durch das Latexkonzentrat in der Reaktionszone in dem Vergleichsbeispiel 5-2 die Koagulationsrate der Kautschuklatexteilchen in der Reaktionszone so stark verringerte, dass sich in der Verweilzeit von 0,36 Sekunden innerhalb der Reaktionszone keine kohärente kontinuierliche Kautschukphase bilden würde.

**[0181]** Beim Mischen von Feldlatex mit einer 10 Gew.-% Silicaaufschämmung, die durch 0,65%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Zeta-Potential bei -15,4 mV) destabilisiert wurde, ergab das Vergleichsbeispiel 5-5 keine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase bei einem Silica-Kautschuk-Verhältnis von 60 phr und Volumenstromverhältnis von Aufschämmung zu Latex von 0,57. Diese Bedingungen lieferten nicht genügend Salz und / oder destabilisierte Aufschämmung zur Reaktionszone für eine schnelle Koagulation der Kautschuklatexteilchen innerhalb der Reaktionszone. Im allgemeinen war entweder der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung und / oder das zum Koagulieren des Latexkonzentrats angemessene Strömungsverhältnis von Aufschämmung zu Latex nicht ausreichend, um Feldlatex zu koagulieren.

**[0182]** Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn Säure verwendet wurde, um die Silicaaufschämmung der Vergleichsbeispiele 5-6 und 5-7 bzw. des Erfindungsbeispiels 4-17 zu destabilisieren. Wenn Säure als einziges Mittel verwendet wurde, um die Silicaaufschämmung zu destabilisieren, gab es ein bevorzugtes Säure/Ammoniak-Schwellenwert-Molverhältnis in der Mischung der Aufschämmung und des Latex in der Reaktionszone, unterhalb dessen sich eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in der Reaktionszone nicht bilden würde. In diesen Experimenten war das gewünschte Säure / Ammoniak-Schwellenwert-Molverhältnis immer höher als 1,0, mit dem Ergebnis, dass der pH-Wert des aus der Reaktionszone austretenden Produkts sauer war. Im Fall der Vergleichsbeispiele 5-6 und 5-7 wurden für Produktionseinstellungen des Silica/Kautschuk-Verhältnisses von 20 phr und 25 phr relativ niedrige Volumenstromverhältnisse von Aufschämmung zu Latex von 0,28 bzw. 0,36 verwendet. Bei diesen niedrigen Strömungsverhältnissen war die saure Aufschämmung nicht ausreichend sauer, um das Ammoniak im Latex zu neutralisieren. Die Säure/Ammoniak-Molverhältnisse für die Vergleichsbeispiele 5-6 und 5-7 betrugen 0,66 bzw. 0,98.

**[0183]** In beiden Fällen sprühte nur trübe Flüssigkeit aus der Reaktionszone. Im Gegensatz dazu wurde für das Erfindungsbeispiel 4-17 ein höheres Aufschämmung/Latex-Volumenstromverhältnis von 1,14 verwendet, um eine Silicabeschickung von 54,8 phr zu erzielen, indem ausreichend Säure aus der Aufschämmung in die Reaktionszone zur Neutralisierung von Ammoniak aus Latex zugeführt wurde. Das Säure/Ammoniak-Molverhältnis in der Reaktionszone für die Erfindungsbeispiele 4-17 betrug 3,14, und eine feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase wurde als ein elastisches wurmähnliches Material hergestellt, das die Reaktionszone verließ. Dieses Material konnte auf 130-150% seiner ursprünglichen Länge gestreckt werden, ohne zu brechen.

#### Beispiel 6

**[0184]** Um die Prozessvariablen zu erforschen, die die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase ermöglichen, wurde eine Reihe von Experimenten unter verschiedenen Kombinationen von Prozessvariablen durchgeführt, einschließlich, aber nicht beschränkt auf die Konzentration von Silica in der destabilisierten Aufschämmung, die Konzentration von Säure oder Salzen in der destabilisierten Aufschämmung, die Arten von Latex (z. B. Feldlatex und Latexkonzentrat), die Konzentration von Ammoniak in Latex, die Latexmengen, die Strömungsraten von destabilisierter Aufschämmung und Latex, die Geschwindigkeiten von destabilisierter Aufschämmung und Latex in der Reaktionszone, und die Säure- oder Salzkonzentrationen in der Reaktionszone. Diese Versuchsreihe wurde gemäß Verfahren A durchgeführt und Calciumnitrat wurde als das Salz verwendet. Die Feststoffgehalte der Fluide und die Einlassdüsen-

geschwindigkeiten für die Experimente sind in den Tabellen 6 und 7 für ein Latexkonzentrat bzw. Feldlatex aufgelistet. Bei einem niedrigen Volumenstromverhältnis von Aufschlämmung zu Latex (d. h. niedrigem Verhältnis von Silica zu Kautschuk in der Reaktionszone) wurden die destabilisierte Aufschlämmung und das Salz durch den Latex verdünnt, und es wurde keine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase gebildet.

**[0185]** Die Einstellung für das Verhältnis von Silica zu Kautschuk wurde dann allmählich erhöht, indem das Volumenstromverhältnis von Aufschlämmung zu Latex erhöht wurde, bis eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase beobachtet wurde, die die Reaktionszone verließ. In den Tabellen 6 und 7 zeigt die „zur Reaktionszone gelieferte Silicabeladung“ das niedrigste Silica-zu-Kautschuk-Verhältnis, bei dem eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase hergestellt wurde. Die minimale Salzkonzentration in der Reaktionszone (einschließlich destabilisierter Aufschlämmung und des Latex) zur Bildung von fester oder halbfester Silica-haltiger, kontinuierlicher Kautschukphase wurde für jeden Satz von Versuchsbedingungen berechnet (z. B. Silicakonzentration in Aufschlämmung, Salzkonzentration in Aufschlämmung, Geschwindigkeit der Aufschlämmung). Für die ersten sechs Beispiele, die in Tabelle 6 aufgelistet sind, war die Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung die gleiche, nämlich 18,5 Gew.-%, aber die Salzkonzentration in der destabilisierten Aufschlämmung wurde variiert und der untere Schwellenwert der Silicabeladung für die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase wurde in jedem Beispiel bestimmt, indem die Volumenstromrate des Latex erhöht wurde, bis das Koagulat gebildet war. Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, dass, wenn die Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschlämmung von 0,22 Gew.-% auf 0,75 Gew.-% erhöht wurde, es möglich war, das Volumenstromverhältnis von Aufschlämmung zu Latex zu reduzieren, um eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mit einem niedrigeren Verhältnis von Silica zu Kautschuk zu erhalten. Zum Beispiel verringerte sich durch die Erhöhung der Salzkonzentration von 0,22 Gew.-% auf 0,65 Gew.-% einer 18,5 Gew.-% Silicaaufschlämmung die minimale Silica-phr-Einstellung zur Erzeugung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase von 80 phr Silica auf 35 phr Silica, wenn der relative Volumenstrom von Latex erhöht wurde, und das Verhältnis der Volumenstromraten von Aufschlämmung zu Latex von 1,17 auf 0,51 verringert wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden für andere Silicaaufschlämmungskonzentrationen beobachtet, und wenn Säure verwendet wurde, um die Silicaaufschlämmung zu destabilisieren.

**[0186]** Tabelle 6. Schwellenwerte für die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase: phr Silicabeladung und Calciumnitratkonzentration unter verschiedenen Bedingungen, wenn destabilisierte Silicaaufschlämmung mit 50% verdünntem Latexkonzentrat gemischt wurde (31 Gew.-% trockener Kautschukgehalt; 0,70 Gew.-% Ammoniakgehalt außer für die letzte Probe, für die der Ammoniakgehalt 0,53 Gew.-% betrug) unter Verwendung des Verfahrens A.

Tabelle 6

Silica Konz. in Aufschlämmung (Gew.-%)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in Aufschlämmung (Gew.-%)	[Ca <sup>2+</sup> ] in Aufschl. (mM)	Zeta-Potential (Est.) (mV)	Einlassdüsen-geschw. (m/s) <sup>a</sup>	Silica Beladung eingef. zur Reaktionszone (phr)	Strömungs-verhältnis Aufschlämmung / Latex (v/v)	[Ca <sup>2+</sup> ] Konz. in Reaktionszone (mM)
18,5	0,22	14,8	-22,0	87	80	1,17	7,9
18,5	0,39	26,2	-18,4	46	46,3	0,68	10,5
18,5	0,48	32,3	-17,0	67	40	0,59	11,9
18,5	0,52	34,9	-16,5	58	45	0,66	13,8
18,5	0,65	43,6	-15,1	58	35	0,51	14,7
18,5	0,75	50,4	-14,1	59	35	0,51	17,0
26	0,68	47,6	-14,5	54	55	0,55	16,8
26	0,99	69,3	-12,1	77	50	0,50	23,0
11	0,36	23,2	-19,1	80	35	0,90	10,9
20	1,00	67,8	-12,2	49	35	0,49	22,2

Silica Konz. in Aufschlämmung (Gew.-%)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in Aufschlämmung (Gew.-%)	[Ca <sup>2+</sup> ] in Aufschl. (mM)	Zeta-Potential (Est.) (mV)	Einlassdüsengeschw. (m/s) <sup>a</sup>	Silica Beladung eingef. zur Reaktionszone (phr)	Strömungsverhältnis Aufschlämmung / Latex (v/v)	[Ca <sup>2+</sup> ] Konz. in Reaktionszone (mM)

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

**[0187]** Tabelle 7. Schwellenwerte für die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase: phr-Silicabeladung und Calciumnitratkonzentration unter verschiedenen Bedingungen, wenn die Silicaaufschämmung mit dem Feldlatex unter Verwendung des Verfahrens A gemischt wurde.

Tabelle 7

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

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

**[0188]** In einem Chargen-Modus-Koagulationsexperiment, das durch Mischen der Silicaaufschämmung mit Latex in einem Eimer unter Mischen bei relativ geringer Scherung durchgeführt wird, ist die minimale Menge des Salzes oder der Säure zum Koagulieren des Latex in der Mischung eine Konstante, unabhängig von der ursprünglichen Konzentration des Salzes oder der Säure in der Silicaaufschämmung vor dem Mischen. In Verfahren gemäß verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung nimmt jedoch die Schwellenwertkonzentration des Salzes in der Reaktionszone zur Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase mit Zunahme der Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschämmung vor dem Mischen (d. h. der Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung) zu. Zum Beispiel kann man in Tabelle 6 sehen, dass die Schwellenwertkonzentration von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zum Koagulieren des Latexkonzentrats unabhängig von der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschämmung ist, aber stark von der ursprünglichen Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschämmung abhängt. Wenn die Salzkonzentration von 14,8 mM auf 69,3 mM anstieg, stieg die Schwellenwertsalzkonzentration von 7,9 mM auf 23,0 mM. Zum Vergleich wurde eine Reihe von Chargenkoagulationsexperimenten in einem Eimer unter Rühren mit geringer Scherung durchgeführt, und es wurde bestimmt, dass die Schwellenwertkonzentration von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zum Koagulieren des gleichen Latexkonzentrats bei 10,7 mM konstant war, unabhängig von sowohl der ursprünglichen Salzkonzentration in der destabilisierten Silicaaufschämmung als auch der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschämmung. Diese Ergebnisse unterstreichen die Wichtigkeit, den Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung, die Mischgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit der Silicateilchenagglomeration und die Geschwindigkeit der Latexkoagulation unter hoher Scherung abzustimmen, um eine feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase effizient herzustellen.

**[0189]** In ähnlicher Weise ist das Säure-Ammoniak-Schwellenwertverhältnis zur Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase gemäß Ausführungsformen der Erfindung keine Konstante, sondern nimmt mit dem Grad der Säuredestabilisierung der Silicaaufschämmung zu.

**[0190]** Basierend auf den hierin beschriebenen Produktionsvariablen, wie der Geschwindigkeit der destabilisierten Silicaaufschämmung, der Geschwindigkeit des Latex, den relativen Strömungsraten der destabilisierten Silicaaufschämmung und der Latexfluide, dem Grad der Destabilisierung der Silicaaufschämmung, der Silicakonzentration in der destabilisierten Aufschämmung, dem Trockenkautschukgehalt des Latex und der Ammoniakkonzentration des Latex (z. B. kann die Ammoniakkonzentration durch Durchperlen von Stickstoff durch den Latex oder auf der Oberseite der Flüssigkeitsoberfläche verringert werden), war es möglich, die Bildung einer festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase über einen Bereich von gewünschten Silicabeladungen zu erhalten oder vorherzusagen. Somit kann das Verfahren der Erfindung über einen optimierten Bereich von Variablen betrieben werden.

#### Vergleichsbeispiel 7

**[0191]** Die folgenden Vergleichsexperimente unter Verwendung eines mehrstufigen Chargenverfahrens wurden als Vergleich zu einem kontinuierlichen Verfahren gemäß Ausführungsformen der Erfindung durchgeführt.

**[0192]** In diesen Vergleichsbeispielen wurde eine Aufschämmung von Silica unter Chargenmischungsbedingungen mit Elastomerlatex vereinigt, wobei entweder eine Silicaaufschämmung, die gemahlen worden war (wie im Verfahren B oben), oder eine Silicaaufschämmung, die ohne Vermahlen hergestellt wurde, jeweils bei zwei Aufschämmungskonzentrationen verwendet wurde: 25 Gew.-% bzw. 6 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufschämmung). Das in diesen Beispielen verwendete Silica war ZEOSIL® 1165 MP. Der in allen Experimenten verwendete Elastomerlatex war ein hochkonzentriertes Ammoniaklatexkonzentrat (60CX12021 von Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio), das mit entionisiertem Wasser um 50% (nach Gewicht) verdünnt war.

**[0193]** Experiment 7-A: Chargen-Mischen mit gemahlener Silicaaufschämmung.

**[0194]** Die oben hergestellte Silicaaufschämmung wurde mit einer gewünschten Menge an entionisiertem Wasser in einem 18,9 Liter (5 Gallonen)-Eimer gemischt, um die Ziel-Silicakonzentration der Aufschämmung zu erreichen.

**[0195]** Für jeden nachstehend beschriebenen Lauf wurde die angegebene Menge an Silicaaufschämmung aus dem Aufschämmungslauftank genommen und fünfzehn Minuten mit der angegebenen Menge an Elastomerlatex in einem 18,9 Liter (5 Gallonen)-Eimer unter Verwendung eines Überkopfrührers mit niedriger Scherung (Modell # 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ) vermischt. Außer in Lauf 5 wurde Calciumchloridsalz zu der Mischung zugegeben und das Mischen fortgesetzt, bis die Koagulation vollständig zu sein schien. Wenn nicht anders angegeben, wurde das Salz als 20 Gew.-% Salzlösung in entionisiertem Wasser zugegeben. Die Menge an verwendetem Salz (Trockenmenge) ist nachstehend angegeben. Das „Ziel-phr-Silica“ spiegelt die Menge an Silica in phr wider, von der erwartet wird, dass sie in dem Kautschuk-Komposit basierend auf der Ausgangsmenge an verwendetem Silica vorliegt, unter der Annahme, dass das gesamte Silica in den gesamten Kautschuk eingearbeitet wurde. Die Läufe 1-4 wurden entwässert und gemäß den oben beschriebenen Verfahren B-Verfahren getrocknet.

**[0196]** Lauf 1 - Ziel 55 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschämmung.

**[0197]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

2,7 kg 25 Gew.-%ige Silicaaufschämmung, gemahlen

4,0 kg Latexkonzentrat

0,060 kg (äquivalente Trockenmenge) Salz in Lösung.

**[0198]** Beobachtungen: Nach dem Vervollständigen der Koagulation wurden große Stücke aus nassem Kautschuk-Komposit um das Mischblatt gebildet. Bei der Koagulation wurden jedoch nicht der gesamte Kautschuk und Silica in das Koagulat eingearbeitet, da eine milchige Flüssigkeit in dem Mischbehälter zurückblieb und eine Schicht aus nassem Silica auf dem Boden des Eimers abgelagert wurde. Das getrocknete Koagulat wog etwa 0,5 kg, was viel weniger als die angestrebte Ausbeute von 1,9 kg war. Eine signifikante Menge an Silica erschien auf der Oberfläche des Kautschukprodukts, was auf eine schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschuk-Komposit hindeutet. Das Silica schien in dem Koagulat sehr schlecht mit Kautschuk gemischt zu sein, und nichtdispergierte Silicakörner wurden im gesamten Koagulat gefühlt und gesehen. Es

wurde beobachtet, dass Silicateilchen von getrocknetem Koagulat abfielen. Wenn trockenes Kautschukprodukt unter Verwendung einer Schere geschnitten wurde, fielen Silicateilchen von der Schnittfläche ab. Nach dem Trocknen zeigte die TGA-Analyse des Kautschukprodukts an, dass Silicabeladungen im Durchschnitt etwa 44 phr betrugen.

**[0199]** Lauf 2 - Ziel 70 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschämmung.

**[0200]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

3,1 kg 25 gew.-%ige Silicaaufschämmung, gemahlen  
 3,6 kg Latexkonzentrat  
 0,060 kg Salz, trocken zugegeben.

**[0201]** Beobachtungen: Große Stücke nassen Kautschuks wurden um das Mischblatt gebildet und die Nach-Koagulationsflüssigkeit war trüb oder milchig. Eine Silicaschicht verblieb auf dem Boden des Eimers. Ungefähr 1 kg getrocknetes Koagulat wurde hergestellt. Ähnlich zu Lauf 1 wurde eine sehr schlechte Verteilung von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats beobachtet. Nach dem Trocknen zeigte die TGA-Analyse des Kautschukprodukts Silicabeladungen mit durchschnittlich etwa 53 phr.

**[0202]** Lauf 3 - Ziel 55 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-% Silicaaufschämmung.

**[0203]** Bedingungen (für ca. 2 kg getrocknetes Material):

2,6 kg 25 gew.-%ige Silicaaufschämmung, gemahlen  
 8,4 kg entionisiertes Wasser  
 4,0 kg Latexkonzentrat  
 0,090 kg Salz in Lösung.

**[0204]** Beobachtungen: Nach Zugabe des Salzes wurde die gesamte Mischung aus Latex und Aufschämmung zu einem weichen Gel. Ungefähr 0,9 kg trockener Komposit wurde hergestellt. Ähnlich zu Lauf 1 wurde eine sehr schlechte Verteilung von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats beobachtet. Nach dem Trocknen betrug die Silicabeladung in dem Koagulat, gemessen mit TGA, etwa 45 phr.

**[0205]** Lauf 4 - Ziel 70 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-% Silicaaufschämmung.

**[0206]** Bedingungen (für ca. 2 kg getrocknetes Material):

3,1 kg 25 gew.-%ige Silicaaufschämmung, gemahlen  
 9,9 kg Wasser  
 3,7 kg Latexkonzentrat  
 0,10 kg Salz in Lösung.

**[0207]** Beobachtungen: Nach Zugabe des Salzes bildeten sich kleine Krümel in milchiger Flüssigkeit. Ein Sieb wurde verwendet, um die kleinen Krümel zu sammeln und zu verdichten. Ähnlich zu Lauf 1 wurde eine sehr schlechte Dispersion von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats beobachtet. Ungefähr 0,7 kg trockenes Komposit wurde gesammelt, mit einer Silicabeladung in der Krume, gemessen durch TGA, von etwa 50 phr.

**[0208]** Lauf 5 Ziel 55 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-%iger Silica-Aufschämmung, destabilisiert mit 1%  $\text{CaCl}_2$

**[0209]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

4,0 kg 25 Gew.-%ige Aufschämmung, die 1%  $\text{CaCl}_2$  enthält, gemahlen 2,7 kg Latexkonzentrat.

**[0210]** Beobachtungen: Der Latex wurde in einen 18,9 Liter (5-Gallonen)-Eimer mit einem Überkopfrührer mit niedriger Scherung gegeben. Die gemahlene 25%ige destabilisierte Silicaaufschlammung, die 1% CaCl<sub>2</sub> enthielt, wurde unter Röhren in den Eimer gegossen, und das Röhren wurde fortgesetzt, bis die Koagulation beendet war. Visuelle und taktile Beobachtungen des Kautschukstücks zeigten viele große Taschen (mm bis cm Größe) von Silicaaufschlammung innerhalb des Kautschukstücks und eine große Menge an Silicateilchen, die eingeschlossen waren, aber nicht innerhalb der festen Kautschukphase verteilt waren. Die durchschnittliche Silicabeladung in dem getrockneten Koagulat, gemessen mit TGA, betrug etwa 58 phr. Probezu-Probe-Variationen der Silicabeladungen waren größer als 10 phr.

**[0211]** Experiment 7-B: Chargenmischen unter Verwendung einer Silicaaufschlammung ohne Mahlen.

**[0212]** Zur Herstellung der Silicaaufschlammung ohne Mahlen wurde das Silica langsam unter Verwendung nur eines Überkopfrührers (Modell # 1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ) zu Wasser gegeben. Als das Silica vollständig dispergiert zu sein schien, wurde der Latex zugegeben und das flüssige Gemisch 20 Minuten gerührt. Die CaCl<sub>2</sub>-Salzlösung wurde dann zu der flüssigen Mischung zugegeben und man ließ sie sich vermischen, bis die Koagulation vollständig zu sein schien. Die Proben wurden vor der TGA-Analyse in einem Ofen getrocknet.

**[0213]** Lauf 5B - Ziel 65 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-% Silicaaufschlammung.

**[0214]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

3,0 kg 25 Gew.-%ige Silicaaufschlammung  
3,8 kg Latexkonzentrat  
0,06 kg Salz in Lösung.

**[0215]** Beobachtungen: Nach Zugabe des Salzes bildeten sich sehr große Stücke von Kautschukkoagulat um die Rührerschaufel herum. Nach der Koagulation setzte sich eine dicke Silicaschicht am Boden des Eimers ab. Das Kautschukstück fühlte sich sandig und schleimig an. Körner von Silica konnten auf der Oberfläche des Kautschukkoagulats gefühlt und gesehen werden, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat. Die Silicabeladung in dem Koagulat wurde unter Verwendung von TGA als 25 phr bestimmt.

**[0216]** Lauf 6 - Ziel 80 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 25 Gew.-%iger Silicaaufschlammung.

**[0217]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material):

3,3 kg 25 Gew.-%ige Silicaaufschlammung  
3,4 kg Latexkonzentrat  
0,06 kg Salz in Lösung.

**[0218]** Beobachtungen: Die Beladung mit Silica in dem Kautschuk wurde zu 35 phr bestimmt, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat.

**[0219]** Lauf 7 - Ziel 110 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-%iger Silicaaufschlammung.

**[0220]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material, in zwei Chargen):

1,0 kg 25 Gew.-%ige Silicaaufschlammung  
15,6 kg Wasser  
3,0 kg Latexkonzentrat  
0,120 kg Salz in Lösung.

**[0221]** Beobachtungen: Im Eimer bildeten sich kleine Kautschukkrümel, und die Flüssigkeit, die nach der Koagulation zurückblieb, war größtenteils klar, mit einer Silicaschicht auf dem Boden des Eimers. Die durch

TGA gemessene Silicabeladung in dem Kautschukprodukt betrug im Durchschnitt etwa 30 phr. Das Koagulat war elastisch, mit Silicakörnern auf der Oberfläche. Wenn es getrocknet wurde, konnte Silica leicht von der Oberfläche abgebürstet werden, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat.

**[0222]** Lauf 8 - Ziel 140 phr Silica-Kautschuk-Komposit unter Verwendung von 6 Gew.-%iger Silicaaufschämmung.

**[0223]** Bedingungen (für ca. 1,9 kg getrocknetes Material, in zwei Chargen):

1,0 kg 25 Gew.-%ige Silicaaufschämmung

15,7 kg Wasser

2,4 kg Latexkonzentrat

0,110 kg Salz in Lösung.

**[0224]** Beobachtungen: Es bildeten sich kleine Kautschukkrümel in dem Eimer, und der Flüssigkeitsrest nach der Koagulation war größtenteils klar, mit einer Silicaschicht auf dem Boden des Eimers. Die durch TGA gemessene Silicabeladung in dem Kautschukprodukt betrug durchschnittlich etwa 35 phr. Silicateilchen wurden auf der Oberfläche des Kautschukproduktes abgelagert, das beim Trocknen freigebürtet werden konnte, und die visuelle Beobachtung zeigte eine sehr schlechte Verteilung von Silica in dem Kautschukkoagulat.

**[0225]** Zusammenfassung der Beobachtungen. Verglichen mit dem kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung eines Elastomerkomposit, wie beispielsweise in den Beispielen 4 und 6, war das diskontinuierliche Latexmischverfahren von Beispiel 7 nicht in der Lage, die gewünschte Qualität oder Menge an Silicadispersion in Kautschuk zu erreichen. Bei gemahlenen Silicaaufschämmungen wurde beobachtet, dass die tatsächliche SilicaBeladung in Kautschukprodukten, die durch Chargenmischen hergestellt wurden, <55 phr betrug. Nach der Koagulation setzte sich eine signifikante Menge an Silica am Boden des Mischeimers ab und erschien auf der Oberfläche des Kautschukprodukts, was auf ein schlechtes Einfangen von Silicateilchen innerhalb des Kautschukkoagulats hinwies. Mit Silicaaufschämmungen, die nicht gemahlen worden waren, war die tatsächliche Silicabeladung in Kautschuk, der durch diskontinuierliches Mischen hergestellt wurde, auf 30 phr bis 35 phr beschränkt. Nach der Koagulation setzte sich eine dicke Silicaschicht am Boden des Mischeimers ab, das Silica schien im Koagulat sehr schlecht mit Kautschuk vermischt zu sein, und nichtdispersierte Silicakörner wurden im gesamten Koagulat gefühlt und sichtbar. Im Vergleich zu Verfahren gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung führten Chargenmischverfahren zu einer schlechten Einarbeitung und Verteilung von Silicateilchen innerhalb der Kautschukmatrix des Koagulats. In dem Produkt jedes dieser diskontinuierlichen Mischläufe wurden Silicateilchen beobachtet, die von getrocknetem Koagulat abfielen. Wenn ein trockener Kautschuk-Komposit mit einer Schere geschnitten wurde, fielen Silicateilchen von der Schnittfläche ab. Ein derartiger Verlust von Silicateilchen wurde bei der Untersuchung der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, die durch Verfahren gemäß Ausführungsformen der Erfindung hergestellt wurde, nicht beobachtet.

#### Beispiel 8

**[0226]** In diesen Beispielen wurde das Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit mit der in 1 gezeigten Vorrichtung (entweder (a) oder (b)) unter verschiedenen in Tabelle 8 beschriebenen Betriebsbedingungen durchgeführt, wobei entweder Verfahren A oder Verfahren B wie oben beschrieben verwendet wurde. Die Betriebsbedingungen wurden so gewählt, dass eine Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mit den in Tabelle 8 angegebenen Verhältnissen von Silica zu Kautschuk erhalten wurde. In jedem Beispiel umfasste die Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase mindestens 40 Gew.-% wässrige Flüssigkeit. Die ungefähre Bruchdehnung der Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, die aus der Reaktionszone austritt, ist ebenfalls in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Bei-spiel	Verfah-ren A/B	Silica <sup>a</sup> Konz. in Aufschl. (Gew.-%)	Latex Typ	Kautschuk Konz. in Latex (DRC) (Gew.-%)	Latex Gew.-% NH <sub>3</sub> (Gew.-%)	Salztyp	Salz Gew.-% in Aufschl. (Gew.-%)	Zeta-Potential (Est.) <sup>b</sup> (mV)
8-1	B	25	Konz.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,75	-11,4
8-2	B	25	Konz.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,75	-11,4
8-3	B	25	Konz.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,0	-9,5
8-4	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-11,2
8-5	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-11,2
8-6	B	25	Konz.	31	0,27	N/A	0	-17,8
8-7	B	12,5	Konz.	31	0,27	CaCl <sub>2</sub>	0,50	
8-8	A	20	Konz.	31,9	0,53	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,0	-12,2
8-9	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
8-10	A	20,0	Feld	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
8-11	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
8-12	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
8-13	A	20,0	Feld	32,7	0,33	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-6,1
8-14	B	25	Konz.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,50	-6,9
8-15	B	25	Konz.	31,0	0,27	CaCl <sub>2</sub>	1,00	-9,5
8-16	A	16,5	Konz.	30,6	0,68	N/A	0,00	-16,5
8-17	B	25	Konz.	30,5	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,59	-3,0
8-18	B	25	Konz.	31	0,27	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,00	-12,1

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Bei-spiel	Säure Typ	Säure Gew.-% in Aufschl. (Gew.-%)	Säure/N-H <sub>3</sub> molares Verh.	Ein-lassdü-senge-schwind-igkeit <sup>c</sup> (m/s)	Tat-sächli-che Silica Bela-dung (phr)	Aufschl. Strömungsra-te <sup>c</sup> (l/h)	Latex Strömungsra-te <sup>d</sup> (l/h)	Strö-mungs-verhältnis Auf-schläm-mung / Latex (v/v)	Bruchdeh-nung der festen Kaut-schuk-phase (%)
8-1	N/A	0	0,00	19	95	60	67	0,898	300-400
8-2	N/A	0	0,00	19	101	60	53	1,141	300-600
8-3	N/A	0	0,00	19	92	60	67	0,898	200-250
8-4	Ameisen-	2,0	1,36	19	45	60	142	0,423	200-400
8-5	Ameisen-	2,0	1,87	19	47	60	103	0,581	150-250
8-6	Essig-	2,6	1,35	19	61	60	142	0,423	200-300
8-7	Essig-	1,3	1,86	37	33	60	48	1,245	300-400
8-8	N/A	0	0,00	49	38,4	540	703	0,77	130
8-9	Essig-	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14	130-150
8-10	Essig-	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43	120

Bei- spiel	Säure Typ	Säure Gew.-% in Aufsch- l. (Gew.- %)	Säure/N- H <sub>3</sub> mola- res Verh.	Ein- lassdüs- senge- schwind- igkeit <sup>c</sup> (m/s)	Tat- sächli- che Silica Belä- dung (phr)	Aufsch- l. Ström- ungsra- te <sup>c</sup> (l/h)	Latex Ström- ungsra- te <sup>d</sup> (l/h)	Strö- mungs- verhältnis Auf- schläm- mung / Latex (v/v)	Bruchdeh- nung der festen Kaut- schuk- phase (%)
8-11	Essig-	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14	120
8-12	Essig-	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86	150
8-13	Essig-	2,8	1,77	76	34,0	630	978	0,64	150-200
8-14	N/A	0	0	19	138	60	43	1,38	300-400
8-15	N/A	0	0,00	19	122	60	37	1,63	300-500
8-16	Essig-	3,6	1,81	64	40,4	800	743	1,08	120-150
8-17	N/A	0	0	75	70,9	60	58	1,040	200-300
8-18	N/A	0	0	75	-	60	142	0,422	130-150

- a. In Beispiel 8-17 wurde Agilon 400 Silica (erhalten von PPG Industries Inc.) verwendet. Alle anderen Beispiele verwendeten ZEOSIL® Z1165 MP gefälltes Silica.
- b. Zeta-Potential-Werte wurden durch Interpolation von experimentell bestimmten Kurven der Zeta-Potential-Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes oder der Säure der Aufschlämungen der gleichen Silicasorte geschätzt.
- c. Die Einlassdüsengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit der Silicaaufschämmung, wenn sie vor dem Inkontaktbringen mit dem Latex durch eine Düse (3a) am ersten Einlass (3) zur Reaktionszone (13) hindurchgeht,
- d. Die Strömungsraten von Aufschämmung und Latex sind die Volumenstromraten in l / Stunde der Silicaaufschämmung bzw. des Latexfluids, wenn sie der Reaktionszone zugeführt werden.

**[0227]** Die Ergebnisse zeigen, dass hochelastische, Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase-Materialien in Form von festen Gegenständen bei einer Vielzahl von Betriebsbedingungen erhalten werden können. Eine höhere Dehnung korreliert mit der Verwendung von Latexkonzentrat, niedrigeren Produktionsraten (Materialflussrate auf Trockenbasis), erhöhter Verweilzeit in der Reaktionszone und / oder niedrigeren Strömungsraten von Latex und / oder destabilisierter Silicaaufschämmung.

**[0228]** Die vorliegende Erfindung umfasst die folgenden Aspekte / Ausführungsformen / Merkmale in beliebiger Reihenfolge und / oder in beliebiger Kombination, ein Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit, umfassend:

- (1)
  - (a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, umfassend eine destabilisierte Dispersion von Silica in Teilchenform, wobei das erste Fluid eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV besitzt und mit einem Gew.-% Silica von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des ersten Fluids, wobei das Silica ohne Trocknung des Silicas auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40 %, bezogen auf das Gewicht, erhalten wurde; und
  - (b) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, umfassend Elastomerlatex;
  - (c) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Silicagehalt von 15 phr bis 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu ergeben;
  - (d) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica in dem Elastomerlatex zu verteilen, um einen Strom einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.

(2) Das Verfahren, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica zu erhalten; und

(b) Filtrieren der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, der einen Wassergehalt von 60 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Filterkuchens, aufweist.

(3) Das Verfahren, ferner umfassend das mechanische Bearbeiten des Filterkuchens, wodurch die Agglomeration von Silicateilchen, die Filterkuchenviskosität oder eine Kombination davon reduziert wird.

(4) Das Verfahren, ferner umfassend das Einstellen der Acidität der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica.

(5) Das Verfahren, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica mit einer anfänglichen Ionenkonzentration zu erhalten; und

(b) Einstellen der anfänglichen Ionenkonzentration der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica, um eine destabilisierte Dispersion des gefällten Silicas mit einer Ionenkonzentration von 10 mM bis 160 mM zu erhalten.

(6) Das Verfahren, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica zu erhalten;

(b) Einstellen der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica auf einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, ohne das gefällte Silica zu trocknen, um eine destabilisierte Dispersion des gefällten Silica zu erhalten.

(7) Das Verfahren, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlämmung von gefälltem Silica zu erhalten;

(b) Gewinnen von gefälltem Silica ohne Bildung eines Filterkuchens.

(8) Das Verfahren, wobei das Einstellen das Filtern der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, das Waschen des Filterkuchens mit einem wässrigen Medium und das Einstellen des Filterkuchenfeststoffgehalts und der Ionenkonzentration umfasst, um das erste Fluid zu erhalten.

(9) Das Verfahren, ferner umfassend das mechanische Bearbeiten des Filterkuchens, wodurch die Agglomeration von Silicateilchen, die Filterkuchenviskosität oder eine Kombination davon reduziert wird.

(10) Das Verfahren, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Zugeben einer wässrigen Silicatlösung zu einer wässrigen Aufschlämmung von Rußteilchen, um ein Reaktionsgemisch zu bilden;

(b) Einstellen des pH-Werts des Reaktionsgemisches, um Silica auf die Rußteilchen abzuscheiden und eine wässrige Aufschlämmung von Silica-beschichteten Rußpartikeln mit einer anfänglichen Ionenkonzentration zu ergeben; und

(c) Einstellen der wässrigen Aufschlämmung der Silica-beschichteten Rußteilchen auf einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% ohne das Reaktionsgemisch auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40 Gew.-% zu trocknen.

(11) Das Verfahren, wobei das Silica Silica-beschichteter Ruß ist.

(12) Das Verfahren, ferner umfassend das Einstellen der anfänglichen Ionenkonzentration der wässrigen Aufschlämmung von gefälltem Silica, um eine destabilisierte Dispersion von Silica-beschichteten Rußteilchen mit einer Ionenkonzentration von 10 mM bis 160 mM zu ergeben.

(13) Verfahren zum Herstellen einer Kautschukmischung umfassend

(a) Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1 und

(b) Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten, um die Kautschukmischung zu bilden, wobei die anderen Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel umfassen.

(14) Das Verfahren, wobei mindestens ein Antioxidationsmittel eine geringere Affinität zu Silica als 6PPD-Antioxidationsmittel aufweist.

(15) Das Verfahren, wobei das Antioxidationsmittel polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1-1,2-dihydrochinolin oder 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 6PPD-Antioxidationsmittel oder eine Kombination davon umfasst.

(16) Das Verfahren, wobei das Silica mit mindestens einem Silan chemisch behandelt wird.

(17) Das Verfahren, wobei das Silica vor der Durchführung von Schritt 1 (a) mit Silan behandelt wird.

(18) Verfahren, wobei das Verfahren ferner das Unterziehen von teilchenförmigem Silica einer mechanischen Bearbeitung umfasst, wodurch eine kontrollierte Silicateilchengrößenverteilung erhalten wird, vor Durchführung von Schritt 1 (a).

**[0229]** Die vorliegende Erfindung umfasst ferner einen festen Silica-haltigen Kautschukphasenartikel, hergestellt durch die obigen Verfahren und umfassend mindestens 40 phr Silica, dispergiert in Naturkautschuk, und mindestens 40 Gew.-% wässriges Fluid und mit einer Längenabmessung (L), wobei der feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphasenartikel auf mindestens 130% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.

**[0230]** Insbesondere beziehen sich die Anmelder auf den gesamten Inhalt aller zitierten Referenzen in dieser Offenbarung. Wenn darüber hinaus eine Menge, Konzentration oder ein anderer Wert oder Parameter entweder als ein Bereich, bevorzugter Bereich oder eine Liste von oberen bevorzugten Werten und unteren bevorzugten Werten angegeben wird, ist dies so zu verstehen, dass spezifisch alle Bereiche offenbart werden, die aus irgendeinem Paar von irgendeiner oberen Bereichsgrenze oder bevorzugtem Wert und irgendeiner unteren Bereichsgrenze oder bevorzugtem Wert gebildet sind, unabhängig davon, ob Bereiche separat offenbart sind. Wenn hier ein Bereich numerischer Werte angegeben ist, soll der Bereich, sofern nicht anders angegeben, die Endpunkte davon und alle ganzen Zahlen und Brüche innerhalb des Bereichs einschließen. Es ist nicht beabsichtigt, dass der Umfang der Erfindung auf die spezifischen Werte beschränkt ist, die bei der Definition eines Bereichs angegeben sind.

**[0231]** Andere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann aus der Betrachtung der vorliegenden Beschreibung und der praktischen Ausführung der hier offenbarten vorliegenden Erfindung ersichtlich werden. Es ist beabsichtigt, dass die vorliegende Beschreibung und die Beispiele nur als beispielhaft angesehen werden, wobei der Umfang der Erfindung durch die Ansprüche angegeben wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Silica-Elastomer-Komposit, umfassend:

(a) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms unter Druck von mindestens einem ersten Fluid, umfassend eine destabilisierte Dispersion von Silica in Teilchenform, wobei das erste Fluid eine Zeta-Potential-Magnitude von weniger als 30 mV besitzt und 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silica, bezogen auf das Gewicht des ersten Fluids, enthält, wobei das Silica ohne Trocknung des Silicas auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40%, bezogen auf das Gewicht, erhalten wurde; und

(b) Bereitstellen eines kontinuierlichen Stroms von mindestens einem zweiten Fluid, umfassend Elastomerlatex;

(c) Bereitstellen eines Volumenstroms des ersten Fluids relativ zu dem des zweiten Fluids, um einen Silica-gehalt von 15 phr bis 180 phr in dem Silica-Elastomer-Komposit zu ergeben;

(d) Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms mit einer ausreichend energetischen Wucht, um das Silica innerhalb des Elastomerlatex zu verteilen, um einen Strom einer festen Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase oder einer halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlammung von gefälltem Silica zu erhalten; und

(b) Filtern der wässrigen Aufschlammung von gefälltem Silica, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, der einen Wassergehalt von 60 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Filterkuchens, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, ferner umfassend eine mechanische Bearbeitung des Filterkuchens, wodurch die Agglomeration von Silicateilchen, die Filterkuchenviskosität oder eine Kombination davon reduziert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, ferner umfassend das Einstellen der Acidität der wässrigen Aufschlammung von gefälltem Silica.

5. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend, vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlammung von gefälltem Silica mit einer anfänglichen Ionenkonzentration zu erhalten; und

(b) Einstellen der anfänglichen Ionenkonzentration der wässrigen Aufschlammung von gefälltem Silica, um eine destabilisierte Dispersion des gefällten Silicas mit einer Ionenkonzentration von 10 mM bis 160 mM zu ergeben.

6. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlammung von gefälltem Silica zu erhalten;

(b) Einstellen der wässrigen Aufschlammung von gefälltem Silica auf einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, ohne das gefällte Silica zu trocknen, um eine destabilisierte Dispersion des gefällten Silicas zu erhalten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Ansäuern einer Lösung von Silicat, um eine wässrige Aufschlammung von gefälltem Silica zu erhalten;

(b) Gewinnen von gefälltem Silica ohne Bildung eines Filterkuchens.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Einstellen das Filtern der wässrigen Aufschlammung von gefälltem Silica, um gefälltes Silica in Form eines Filterkuchens zu erhalten, das Waschen des Filterkuchens mit einem wässrigen Medium und das Einstellen des Filterkuchenfeststoffgehalts und der Ionenkonzentration umfasst, um das erste Fluid zu ergeben.

9. Verfahren nach Anspruch 8, ferner umfassend eine mechanische Bearbeitung des Filterkuchens, wodurch die Agglomeration von Silicateilchen, die Filterkuchenviskosität oder eine Kombination davon reduziert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend vor Schritt 1 (a):

(a) Zugeben einer wässrigen Silicatlösung zu einer wässrigen Aufschlammung von Rußteilchen, um ein Reaktionsgemisch zu bilden;

(b) Einstellen des pHs des Reaktionsgemisches, um Silica auf die Rußteilchen abzuscheiden und eine wässrige Aufschlammung von Silica-beschichteten Rußteilchen mit einer anfänglichen Ionenkonzentration zu ergeben; und

(c) Einstellen der wässrigen Aufschlammung der Silica-beschichteten Rußteilchen auf einen Feststoffgehalt von 6 Gew.-% bis 35 Gew.-%, ohne das Reaktionsgemisch auf einen Feststoffgehalt von mehr als 40 Gew.-% zu trocknen.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica Silica-beschichteter Ruß ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10, ferner umfassend das Einstellen der anfänglichen Ionenkonzentration der wässrigen Aufschlammung von gefälltem Silica, um eine destabilisierte Dispersion von Silica-beschichteten Rußteilchen mit einer Ionenkonzentration von 10 mM bis 160 mM zu ergeben.

13. Verfahren zum Herstellen einer Kautschukmischung, umfassend

(a) Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1, und

(b) Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten, um die Kautschukmischung zu bilden, wobei die anderen Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel umfassen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei mindestens ein Antioxidationsmittel eine geringere Affinität zu Silica besitzt als 6PPD Antioxidationsmittel.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Antioxidationsmittel polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1-1,2-dihydrochinolin oder 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 6PPD Antioxidationsmittel oder eine Kombination davon umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica chemisch mit mindestens einem Silan behandelt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Silica vor der Durchführung von Schritt 1 (a) mit Silan behandelt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Unterziehen des teilchenförmigen Silicas einer mechanischen Bearbeitung umfasst, wodurch eine kontrollierte Silicateilchengrößenverteilung erhalten wird, vor Durchführung von Schritt 1 (a).
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die mechanische Bearbeitung Zerreiben, Mahlen, Zerkleinern, Zerschlagen oder Fluidverarbeitung mit hoher Scherung oder beliebige Kombinationen davon umfasst.
20. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica gefälltes Silica ist.
21. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica eine BET-Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g bis 450 m<sup>2</sup>/g besitzt.
22. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Strom der festen oder halbfesten Silica-haltigen Kautschukphase sich in zwei Sekunden oder weniger nach dem Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms bildet.
23. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Strom der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase sich in 50 Millisekunden bis 1500 Millisekunden nach dem Vereinigen des ersten Fluidstroms und des zweiten Fluidstroms bildet.
24. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid in Schritt (a) ferner mindestens ein Salz umfasst.
25. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Fluid in Schritt (a) ferner mindestens eine Säure umfasst.
26. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die feste oder halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% Wasser oder wässriges Fluid umfasst.
27. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Vereinigung in einer Reaktionszone mit einem Volumen von 10 cm<sup>3</sup> bis 500 cm<sup>3</sup> stattfindet.
28. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,4: 1 bis 3,2: 1 aufweisen.
29. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,2: 1 bis 2,8: 1 aufweisen.
30. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,4: 1 bis 3,2: 1 aufweisen und die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens ein Salz enthält.
31. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die relativen Volumenströme ein Volumenstromverhältnis von erstem Fluid zu zweitem Fluid von 0,2: 1 bis 2,8: 1 aufweisen und die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens eine Säure enthält.
32. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens eine Säure umfasst, und ein molares Verhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu der Base in dem zweiten Fluid mindestens 1,0 beträgt.
33. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex eine Base umfasst, die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens eine Säure umfasst, und ein molares Verhältnis von Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu der Base in dem zweiten Fluid von 1 bis 4,5 beträgt.
34. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens eine Säure umfasst, und wobei der Elastomerlatex in dem zweiten Fluid eine Ammoniakkonzentration von 0,3 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% aufweist, bezogen auf das Gewicht des Elastomerlatex, und ein molares Verhältnis von

Wasserstoffionen in der Säure in dem ersten Fluid zu Ammoniak in dem zweiten Fluid mindestens 1: 1 beträgt.

35. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit von 35 phr bis 115 phr beträgt.

36. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Silicagehalt des Silica-Elastomer-Komposit von 40 phr bis 115 phr beträgt.

37. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Dispersion von Silica 10 Gew.-% bis 28 Gew.-% Silica umfasst.

38. Verfahren nach Anspruch 1, weiterhin umfassend das Rückgewinnen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase bei Umgebungsdruck.

39. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens ein Salz enthält, wobei die Salzionenkonzentration in der destabilisierten Dispersion 10 mM bis 160 mM beträgt.

40. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens ein Salz enthält, wobei das Salz in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, vorhanden ist.

41. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die destabilisierte Dispersion von Silica mindestens eine Säure enthält, wobei die Säure in der destabilisierten Dispersion in einer Menge von 0,8 Gew.-% bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der destabilisierten Dispersion, vorhanden ist.

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

43. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Schritt (c) mit dem kontinuierlichen Strom des ersten Fluids mit einer Geschwindigkeit A und dem kontinuierlichen Strom des zweiten Fluids mit einer Geschwindigkeit B durchgeführt wird und die Geschwindigkeit A mindestens zweimal schneller als die Geschwindigkeit B ist.

44. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Schritt (c) in einer halbbegrenzten Reaktionszone durchgeführt wird und das erste Fluid eine Geschwindigkeit besitzt, die ausreichend ist, um eine Kavitation in der Reaktionszone zu induzieren nach Vereinigen mit dem zweiten Fluid.

45. Verfahren nach Anspruch 44, wobei das zweite Fluid eine Geschwindigkeit besitzt, die ausreicht, um eine turbulente Strömung zu erzeugen.

46. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dispersion von Silica ein oberflächenmodifiziertes Silica mit hydrophoben Oberflächenresten umfasst.

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

48. Verfahren nach Anspruch 47, wobei das erste Fluid ein wässriges Fluid umfasst und ferner mindestens ein Salz und mindestens eine Säure umfasst.

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

50. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Destabilisieren einer Dispersion von Silica umfasst, indem ein pH-Wert der Dispersion von Silica abgesenkt wird, um die in Schritt 1(a) zur Verfügung gestellte destabilisierte Dispersion von Silica zu bilden.

51. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Destabilisieren einer Dispersion von Silica umfasst, indem ein pH-Wert der Dispersion von Silica auf einen pH von 2 bis 4 abgesenkt wird, um die in Schritt 1(a) zur Verfügung gestellte destabilisierte Dispersion von Silica zu bilden.

52. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Silica eine hydrophile Oberfläche aufweist.
53. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Silicateilchengrößenverteilung von 500 Nanometer bis 50 Mikrometer ist.
54. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die Säure Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, oder beliebige Kombinationen davon umfasst.
55. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die Säure ein Molekulargewicht oder ein mittleres Molekulargewicht unter 200 hat.
56. Verfahren nach Anspruch 24, wobei das Salz mindestens ein Salz eines Metalls der Gruppe 1, 2 oder 13 umfasst.
57. Verfahren nach Anspruch 24, wobei das Salz ein Calciumsalz, Magnesiumsalz oder Aluminiumsalz, oder eine Kombination davon umfasst.
58. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex Naturkautschuklatex ist.
59. Verfahren nach Anspruch 58, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines Feldlatex, Latexkonzentrats, entschlämmt Latex, chemisch modifizierten Latex, enzymatisch modifizierten Latex oder beliebiger Kombinationen davon ist.
60. Verfahren nach Anspruch 58, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines epoxidierten Naturkautschuklatex ist.
61. Verfahren nach Anspruch 58, wobei der Naturkautschuklatex in der Form eines LatexKonzentrats ist.
62. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit zusätzlichem Elastomer, um eine Elastomer-Komposit-Mischung zu bilden.
63. Verfahren zum Herstellen einer Kautschukmischung, umfassend
  - (a) Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1, und
  - (b) Mischen des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten, um die Kautschukmischung zu bilden, wobei die anderen Komponenten mindestens ein Antioxidationsmittel, Schwefel, ein anderes Polymer als ein Elastomerlatex, Katalysator, Extenderöl, Harz, Haftvermittler, ein oder mehrere zusätzliche Elastomerkomposit(e) oder verstärkenden Füllstoff oder beliebige Kombinationen davon umfassen.
64. Verfahren zum Herstellen eines Kautschukartikels, ausgewählt aus Reifen, Formteilen, Halterungen, Auskleidungen, Förderbändern, Dichtungen, oder Ummantelungen, umfassend
  - (a) Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1,
  - (b) Compoundieren des Silica-Elastomer-Komposit mit anderen Komponenten, um eine Mischung zu bilden und
  - (c) Vulkanisieren der Mischung, um den Kautschukartikel zu bilden.
65. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend das Durchführen eines oder mehrerer Nachbearbeitungsschritte nach dem Rückgewinnen des Silica-Elastomer-Komposit.
66. Verfahren nach Anspruch 65, bei dem die Nachbearbeitungsschritte mindestens einen der folgenden umfassen:
  - (a) Entwässern des Silica-Elastomer-Komposit, um eine entwässerte Mischung zu erhalten;
  - (b) Vermischen oder Compoundieren der entwässerten Mischung, um ein compoundiertes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
  - (c) Vermahlen des compoundierten Silica-Elastomer-Komposit, um ein gemahlenes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
  - (d) Granulieren oder Mischen des gemahlenen Silica-Elastomer-Komposit;
  - (e) Pressen des Silica-Elastomer-Komposit nach dem Granulieren oder Mischen zu Ballen, um ein zu Ballen gepresstes Silica-Elastomer-Komposit zu erhalten;
  - (f) Extrudieren des Silica-Elastomer-Komposit;
  - (g) Kalandrieren des Silica-Elastomer-Komposit; und / oder

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

67. Verfahren nach Anspruch 65, bei dem die Nachbearbeitungsschritte mindestens Mahlen des Silica-Elastomer-Komposit in einer Walzenmühle umfassen.

68. Verfahren nach Anspruch 65, bei dem die Nachbearbeitungsschritte das Komprimieren der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase umfassen, um 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% des darin enthaltenen wässrigen Fluids zu entfernen.

69. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Elastomerlatex in Kontakt mit mindestens einem destabilisierenden Mittel gebracht wird, während die destabilisierte Dispersion von Silica mit dem Elastomerlatex vereinigt wird.

70. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend in Kontakt bringen des Stroms der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase mit mindestens einem destabilisierenden Mittel.

71. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend den Schritt des Durchführens einer oder mehrerer der folgenden Schritte mit der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase:

- (a) Übertragen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase in einen Halte-tank oder Behälter;
- (b) Erhitzen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, um den Wassergehalt zu verringern;
- (c) Unterziehen der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase einem Säurebad;
- (d) mechanisches Bearbeiten der festen oder halbfesten Silica-haltigen kontinuierlichen Kautschukphase, um den Wassergehalt zu reduzieren.

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

73. Verfahren nach Anspruch 72, wobei die halbfeste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase in die feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphase umgewandelt wird durch Behandlung mit einem wässrigen Fluid, umfassend mindestens eine Säure oder mindestens ein Salz, oder eine Kombination aus mindestens einer Säure und mindestens einem Salz.

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

75. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner das Bereitstellen eines oder mehrerer zusätzlicher Fluide und das Vereinigen der ein oder mehreren zusätzlichen Fluide mit dem ersten Fluidstrom und dem zweiten Fluidstrom umfasst, wobei die ein oder mehr zusätzlichen Fluide ein oder mehr Elastomerlatexfluide umfassen, und die zusätzlichen Fluide gleich oder verschieden sind von dem Elastomerlatex, der in dem zweiten Fluidstrom vorhanden ist.

76. Fester Silica-haltiger Kautschukphasenartikel hergestellt durch das Verfahren von Anspruch 1 und umfassend mindestens 40 phr Silica, dispergiert in Naturkautschuk, und mindestens 40 Gew.-% wässriges Fluid, und mit einer Längenabmessung (L), wobei der feste Silica-haltige kontinuierliche Kautschukphasenartikel auf mindestens 130% von (L) gestreckt werden kann, ohne zu brechen.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

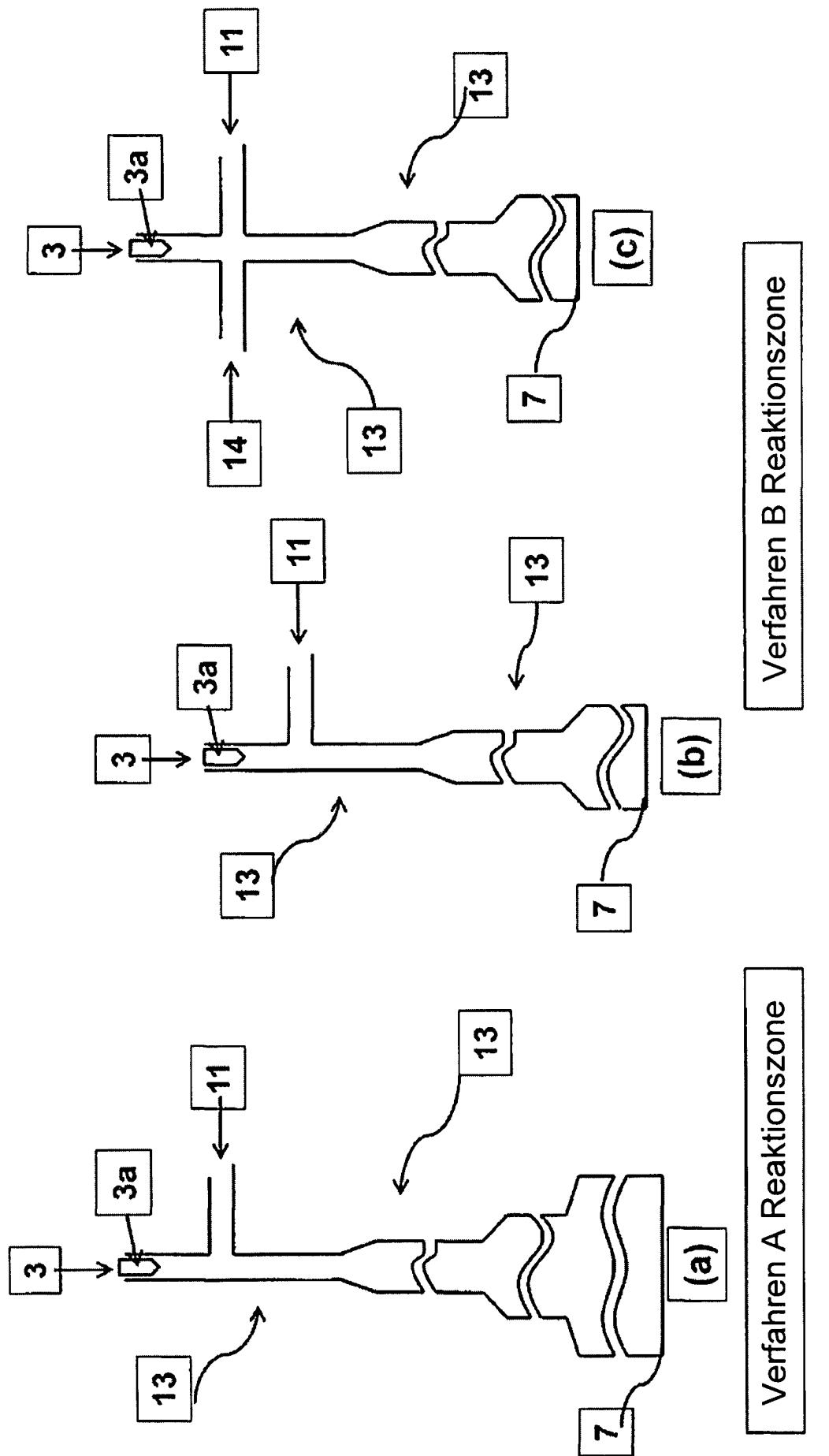


FIG. 1

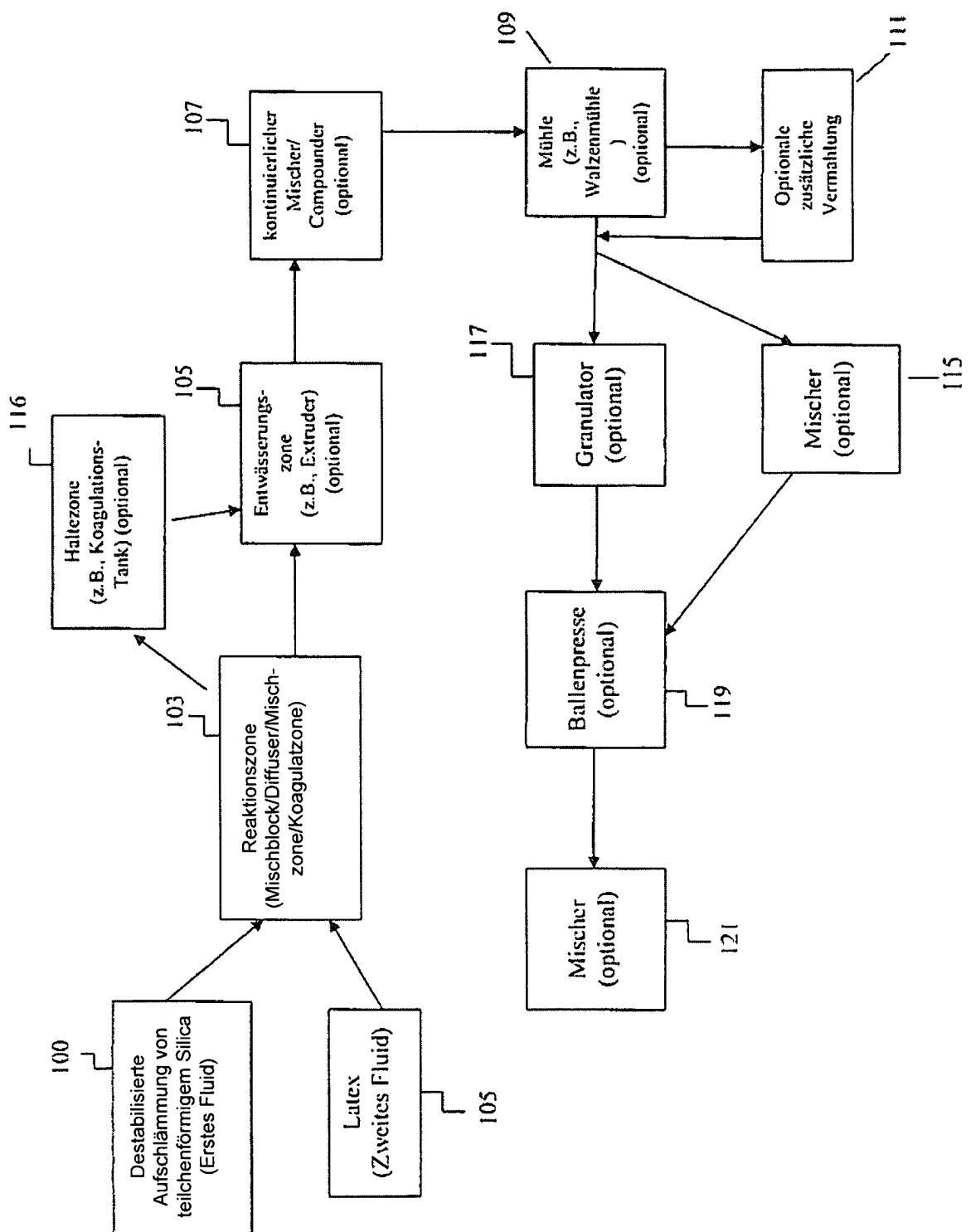


FIG. 2

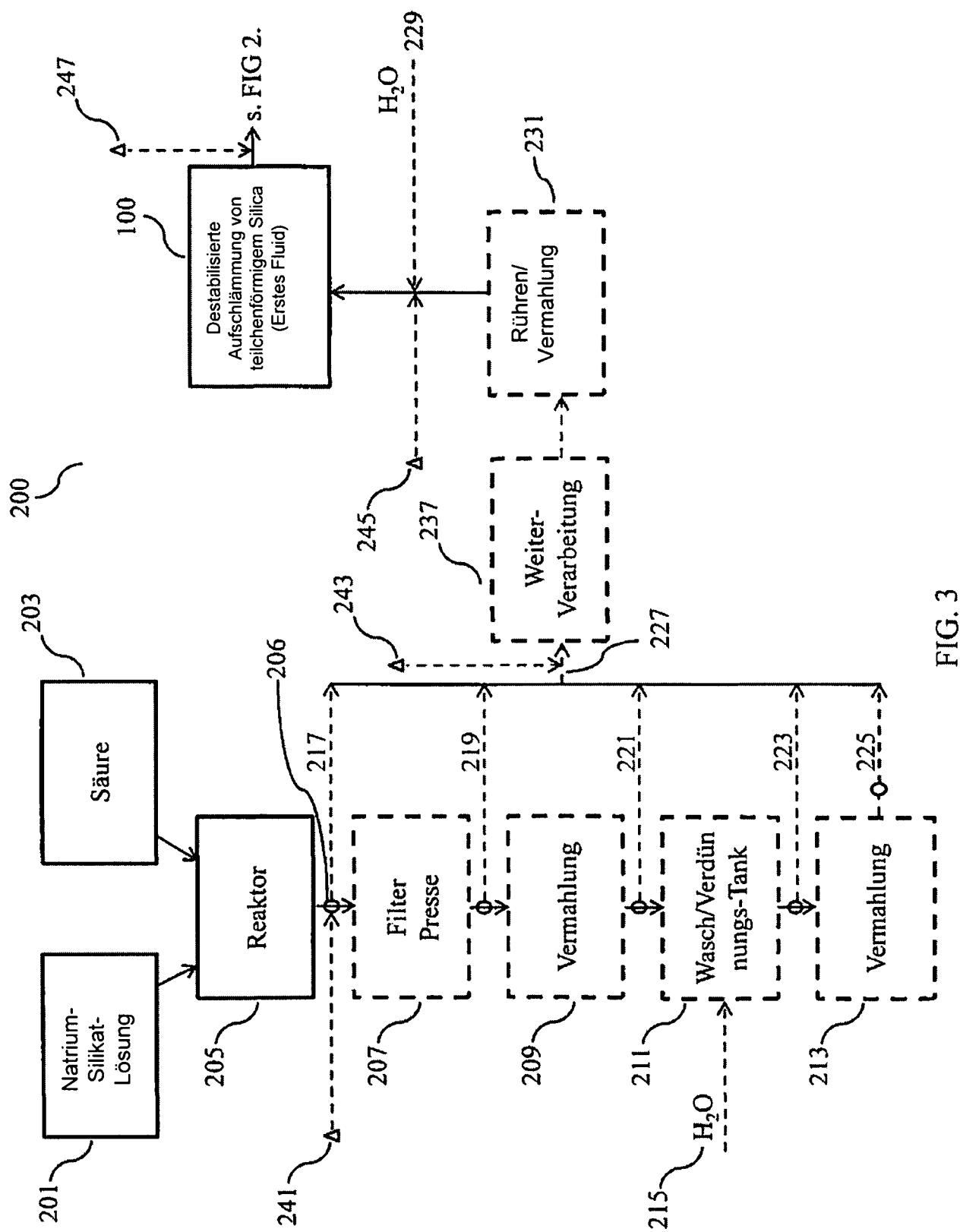


FIG. 3