



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0048630

(51)⁸ C08K 3/04; C08J 3/16; C08J 3/215; (13) B
C08J 3/22; C08L 9/10; C08K 3/36; C08L
21/02; C08L 7/02; C08J 3/05

(21) 1-2018-00683

(22) 13/07/2016

(86) PCT/US2016/042102 13/07/2016

(87) WO2017/011561 19/01/2017

(30) 62/192,891 15/07/2015 US; 62/294,599 12/02/2016 US

(45) 25/07/2025 448

(43) 26/04/2018 361A

(73) CABOT CORPORATION (US)

Two Seaport Lane Suite 1300, Boston, Massachusetts 02210, United States of America

(72) XIONG Jincheng (US); GREEN Martin C. (GB); WILLIAMS William R. (US);
FOMITCHEV Dmitry (US); ADLER Gerald D. (US); MCDONALD Duane G. (US);
GROSZ Ron (US); MORRIS, Michael D. (US).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HỢP THỂ ĐÀN HỒI CHỨA SILIC OXIT, PHƯƠNG
PHÁP SẢN XUẤT HỢP CHẤT CAO SU, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SẢN
 PHẨM CAO SU VÀ SẢN PHẨM CÓ PHA CAO SU CHỨA SILIC OXIT

(21) 1-2018-00683

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit bằng thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định kết tủa chưa từng được làm khô, như khi được sản xuất, cùng với hợp thể đàn hồi chứa silic oxit được tạo ra bởi phương pháp này. Các lợi ích đạt được bằng phương pháp này cũng được mô tả. Phương pháp sản xuất hợp chất cao su. Phương pháp sản xuất sản phẩm cao su và sản phẩm có pha cao su chứa silic oxit cũng được đề xuất.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến hợp thể đàn hồi được gia cường bằng silic oxit được tạo ra bởi phương pháp sản xuất hỗn hợp gốc theo công nghệ ướt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiều sản phẩm có giá trị thương mại được làm từ các hỗn hợp đàn hồi trong đó chất độn dạng hạt được phân tán trong hợp thể đàn hồi tổng hợp bất kỳ, cao su thiên nhiên và hỗn hợp trộn thể đàn hồi khác nhau. Muội than và silic oxit, ví dụ, được sử dụng rộng rãi làm chất gia cường trong cao su thiên nhiên và các thể đàn hồi khác. Người ta thường tạo ra hỗn hợp gốc, tức là hỗn hợp sơ chế chứa chất gia cường, thể đàn hồi, và các chất phụ gia tùy chọn khác nhau, như dầu độn. Nhiều sản phẩm có giá trị thương mại được làm từ các hỗn hợp đàn hồi như vậy. Các sản phẩm này bao gồm, ví dụ, lốp xe trong đó các hỗn hợp đàn hồi khác nhau có thể được sử dụng cho phần ta lông, vách bên, phần bọc tanh và màng lốp. Các sản phẩm khác bao gồm, ví dụ, vòng đệm đỡ chân đế động cơ, băng tải, thanh gạt nước, chi tiết bịt kín, bạc đỡ, bánh xe, đệm giảm va, và các bộ phận tương tự.

Khả năng phân tán tốt của chất gia cường dạng hạt trong các hợp chất cao su thiên nhiên đôi khi đã được coi là một trong số các dấu hiệu quan trọng nhất để đạt được chất lượng tốt và tính năng sản phẩm bền vững, và đã có các nỗ lực đáng kể nhằm phát triển các phương pháp cải thiện chất lượng phân tán. Hỗn hợp gốc và các công đoạn trộn khác có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả trộn và chất lượng phân tán. Nói chung, ví dụ, khi muội than được dùng để gia cường cao su, sự phân tán vĩ mô muội than đạt yêu cầu thường có thể đạt được đối với hỗn hợp gốc được trộn khô. Tuy nhiên, với các quy trình trộn khô khó có thể có được sự phân tán đồng nhất với chất lượng cao của silic oxit, và các giải pháp khác nhau đã và đang được đưa ra nhằm giải quyết vấn đề này trong công nghiệp, như silic oxit kết tủa dưới dạng “silic oxit có khả năng phân tán cao” hoặc hạt dễ chảy “HDS”. Việc trộn mạnh hơn có thể

cải thiện sự phân tán silic oxit, nhưng cũng có thể làm thoái biến thể đàn hồi có chất độn này được phân tán trong nó. Vấn đề này đặc biệt khó giải quyết trong trường hợp cao su thiên nhiên, bởi vì nó dễ thoái biến do nhiệt/cơ học.

Ngoài ra kỹ thuật trộn khô, đã biết kỹ thuật cấp latec đàn hồi hoặc dung dịch polyme và huyền phù đặc muối than hoặc silic oxit vào thùng có khuấy. Kỹ thuật "trộn ướt" như vậy có thể sử dụng được với latec cao su thiên nhiên và các thể đàn hồi tổng hợp đã được nhũ hoá, như cao su styren butadien (SBR). Tuy nhiên, mặc dù kỹ thuật trộn ướt này đã được chứng minh là phù hợp với chất độn là muối than, song khi chất độn là silic oxit, đã có những vấn đề cần phải giải quyết đối với kỹ thuật trộn ướt này để có thể có được hợp thể đàn hồi đạt yêu cầu. Các kỹ thuật đặc biệt để sản xuất hỗn hợp gốc, như phương pháp đã được đề xuất trong patent Mỹ số 6,048,923, là không có hiệu quả để sản xuất các hợp thể đàn hồi sử dụng chất gia cường chủ yếu hoặc duy nhất là các hạt silic oxit.

Do đó, cần đến việc cải thiện các phương pháp đưa silic oxit vào các hợp thể đàn hồi trong quy trình sản xuất hỗn hợp gốc theo công nghệ ướt, như phương pháp cho phép kết hợp hai chất lưu với nhau trong các điều kiện tác động liên tục với năng lượng cao, để có được hợp thể đàn hồi đạt yêu cầu có chất gia cường chủ yếu hoặc duy nhất là các hạt silic oxit, như đã được đề xuất trong các đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 62/192,891 và 62/294,599. Hiện nay, các giải pháp kỹ thuật khác đã và đang được phát triển nhằm tích hợp việc sản xuất silic oxit dạng hạt vào quy trình sản xuất các hợp thể đàn hồi theo kiểu quy trình trộn ướt, trong đó bước làm khô silic oxit được loại bỏ.

Silic oxit kết tủa nói chung được tạo ra bằng cách axit hoá dung dịch silicat, dẫn đến quá trình trùng hợp, tạo nhân và phát triển các hạt silic oxit trong môi trường nước. Các hạt phát triển này có thể va chạm nhau, dẫn đến sự kết tụ, mà chúng có thể bị hóa rắn bởi sự lắng phủ sau đó của silic oxit trên bề mặt hạt. Cỡ hạt cuối, diện tích bề mặt và cấu trúc của các hạt này được khống chế bằng cách kiểm soát nồng độ silicat, nhiệt độ, độ pH và hàm lượng ion kim loại. Kết thúc quy trình tạo hạt, huyền phù đặc trong nước của các hạt này được tạo ra. Huyền phù đặc này được tách rắn-lỏng, thường bao gồm việc lọc như nhờ máy ép lọc, bộ lọc kiểu băng hoặc bộ lọc chân không. Sau đó, các hạt đã được lọc này được rửa để loại bỏ muối và các chất hòa tan khác và được lọc tiếp để tạo ra bánh lọc. Bánh lọc

này thường chứa 60-90% khối lượng nước và 10-40% silic oxit tình theo tổng khối lượng bánh lọc. Một quy trình sản xuất điển hình được mô tả patent Mỹ số 7,250,463.

Thông thường, bánh lọc ướt được làm khô tương đối chậm trong lò sấy, hoặc thiết bị sấy kiểu quay. Silic oxit sản xuất được theo cách này nói chung được xem là khó phân tán trong cao su. Một quy trình làm khô khác bao gồm làm nóng nhanh tới nhiệt độ cao trong một khoảng thời gian ngắn, ví dụ, trong thiết bị sấy phun. Silic oxit kết tủa được sản xuất theo cách này thường có khả năng dễ phân tán hơn trong cao su. Đã cho rằng trong quá trình làm khô thường, sự kết hợp giữa các lực mao dẫn cao do các lớp nước mỏng mang lại và các phản ứng hoá học giữa các nhóm silanol trên các hạt liền kề, dẫn đến sự tác động của các khối kết tụ với các liên kết bền giữa các hạt. Một phản ứng hóa học đáng kể nhất là phản ứng ngưng tụ, dẫn đến sự liên kết siloxan. Phản ứng này được xúc tiến bằng nhiệt và bằng cách loại bỏ nước. Các liên kết mạnh đã được hình thành giữa các hạt không dễ bị bẻ gãy trong quá trình trộn cao su và do đó, sự phân tán có xu hướng kém. Trong quy trình làm khô nhanh, thời gian lưu của các hạt ở nhiệt độ cao sẽ ngắn hơn nhiều, cần ít hơn thời gian hơn cho việc nén chặt hoặc sắp xếp lại các hạt và ít các phản ứng ngưng tụ hơn. Điều này dẫn đến việc làm giảm số lượng liên kết hoặc tiếp xúc bền giữa các hạt silic oxit, và do đó sự phân tán của cao su sẽ tốt hơn. Tuy nhiên, điều không chắc là đối với quy trình làm khô nhanh này, liên kết giữa các hạt silic oxit không được loại bỏ một cách hoàn toàn, mà chỉ được giảm so với quy trình thông thường.

Do vậy, sẽ rất có lợi nếu có thể phát triển được một phương pháp mà cho phép tránh được việc hoặc ít cần phải làm khô silic oxit trước khi đưa nó vào cao su (thể đàn hồi). Những ưu điểm này không chỉ cho phép tạo ra hợp thể đàn hồi được gia cường bằng silic oxit với chất lượng tốt hơn mà còn cho phép tiết kiệm chi phí cho toàn bộ quy trình có sử dụng silic oxit do tránh được việc hoặc giảm thời gian và chi phí cho việc làm khô silic oxit trước khi sử dụng nó.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi bằng cách sử dụng quy trình sản xuất hỗn hợp gốc theo công nghệ ướt cho phép sử dụng

silic oxit khi sản xuất ở dạng ướt hoặc không cần phải làm khô silic oxit trước khi phân tán trong thể đàn hồi, mà vẫn có được các hợp thể đàn hồi chứa silic oxit mong muốn.

Để có được các ưu điểm này và các ưu điểm khác, và theo mục đích của sáng chế, như được thể hiện và đã được mô tả một cách khái quát trong bản mô tả này, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi trong quy trình sản xuất hỗn hợp gốc theo công nghệ ướt bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, việc sử dụng chất lưu chứa latec đàn hồi, và việc sử dụng một chất lưu bổ sung chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định dạng hạt, trong đó silic oxit đã được tạo ra mà không cần đến việc làm khô silic oxit để có hàm lượng nước nhỏ hơn 60% khối lượng. Hai chất lưu này được kết hợp với nhau trong các điều kiện dòng liên tục và với các vận tốc được chọn. Việc kết hợp này là để sao cho silic oxit được phân tán trong latec đàn hồi và, song song (hoặc gần như song song), latec đàn hồi này được biến đổi từ một chất lỏng sang một hợp thể đàn hồi dạng rắn hoặc nửa rắn, như thành một pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Điều này có thể xảy ra, ví dụ, trong khoảng hai giây hoặc nhanh hơn như dưới một giây, do một chất lưu này tác động với chất lưu kia với năng lượng đủ để làm phân bố một cách đồng nhất và nhuộm vào nhau các hạt silic oxit trong thể đàn hồi này. Việc sử dụng thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định mà không được làm khô trước đó, trong quy trình sản xuất hỗn hợp gốc này cho phép tạo ra hợp thể đàn hồi có các tính chất mong muốn.

Sáng chế cũng đề cập đến các hợp thể đàn hồi được tạo ra bởi một hoặc nhiều quy trình bất kỳ theo sáng chế. Sáng chế cũng đề cập đến các sản phẩm làm từ hoặc chứa (các) hợp thể đàn hồi theo sáng chế.

Cần phải hiểu rằng cả phần mô tả chung trên đây lẫn phần mô tả chi tiết nêu dưới đây chỉ được đưa ra làm ví dụ và chỉ nhằm mục đích minh họa và được dùng để giải thích thêm sáng chế như được yêu cầu bảo hộ.

Các hình vẽ kèm theo, được đưa vào và cấu thành một phần của bản mô tả, minh họa các dấu hiệu khác nhau của sáng chế và, cùng với phần mô tả để giải thích bản chất của sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1(a), Fig.1(b), và Fig.1(c) là các hình vẽ dạng sơ đồ minh họa các thiết bị trộn được đưa ra làm ví dụ có thể được sử dụng theo sáng chế, và chúng đã được sử dụng trong một số ví dụ.

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ công nghệ minh họa các bước xử lý có thể được sử dụng để tạo ra hợp thể đàn hồi theo sáng chế và để tạo ra hợp chất cao su bằng các hợp thể đàn hồi này.

Fig.3 là hình vẽ dạng sơ đồ công nghệ minh họa các bước xử lý tùy chọn khác nhau mà có thể được sử dụng để cấp silic oxit nhằm tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến việc đưa theo cách chọn lọc hoặc có tính chiến lược silic oxit, ở dạng như khi được sản xuất, dạng ướt hoặc chưa từng được làm khô, vào latec đàn hồi trong quy trình sản xuất hỗn hợp gốc liên hoàn, liên tục hoặc bán liên tục, nhanh, theo công nghệ ướt. Các bước xử lý được chọn trong quy trình bán liên tục có thể được tiến hành theo quy trình kiểu từng mẻ. Quy trình này có thể được tiến hành trong vùng phản ứng bán giới hạn, như buồng trộn hình ống hoặc buồng trộn khác của thiết bị thích hợp để tiến hành quy trình như vậy có kiểm soát các thông số lưu lượng tính theo thể tích và vận tốc, khiến cho có các tính chất có lợi mà sẽ không thể đạt được nếu như không áp dụng một cách có chọn lọc và có tính chiến lược đối với silic oxit. Như được giải thích một cách chi tiết trong phần mô tả, thuật ngữ "chọn lọc" được dùng theo sáng chế cùng với thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định. Với thuật ngữ "có tính chiến lược", sáng chế chỉ việc sử dụng ít nhất hai chất lưu tách biệt, một chất lưu chứa latec đàn hồi, và chất lưu kia chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định dạng hạt. Hai chất lưu này có thể được bơm hoặc được chuyển vào vùng phản ứng, như vùng phản ứng bán giới hạn. Hai chất lưu này có thể được kết hợp trong các điều kiện dòng liên tục, và với các điều kiện lưu lượng tính theo thể tích và vận tốc được chọn. Việc kết hợp dưới áp suất cùng với các điều kiện vận tốc chênh lệch được chọn có đủ năng lượng để cho silic oxit có thể được phân bố trong hai giây hoặc nhanh hơn, như trong vài miligiây, trong latec đàn hồi, và latec

đàn hồi này được biến đổi từ một chất lỏng sang pha rắn, như thành hợp thể đàn hồi chứa silic oxit dưới dạng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit, bao gồm, chủ yếu gồm, gồm có hoặc gồm các bước:

(a) tạo ra dòng liên tục dưới áp suất của ít nhất một chất lưu thứ nhất là thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định và tạo ra dòng liên tục chất lưu thứ hai chứa latec đàn hồi, trong đó silic oxit có mặt với hàm lượng tính theo phần trăm khối lượng của silic oxit nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng, tính theo khối lượng của chất lưu thứ nhất, và trong đó silic oxit này là chưa từng được làm khô trước đó để có hàm lượng chất rắn lớn hơn 40% khối lượng;

(b) điều chỉnh các lưu lượng tính theo thể tích của chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai để tạo ra hợp thể đàn hồi có hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ 15phr đến 180phr; và

(c) kết hợp dòng chất lưu thứ nhất và dòng chất lưu thứ hai (ví dụ, trong vùng phản ứng bán giới hạn) với sự tác động đủ để phân bố silic oxit trong latec đàn hồi, để tạo ra dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn. Phương pháp này làm biến đổi latec đàn hồi từ một chất lỏng thành dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Pha cao su liên tục chứa silic oxit này có thể được thu hồi dưới dạng dòng gần như liên tục của pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn.

Các chi tiết và/hoặc các phương án khác đối với các phương pháp theo sáng chế được mô tả dưới đây.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "silic oxit" để chỉ silic đioxit dạng hạt, hoặc hạt có lớp bọc silic đioxit, và bao gồm silic oxit kết tủa ở dạng bất kỳ, như hạt có khả năng phân tán cao (HDS), không kém phân tán, kết tập silic oxit và các hạt silic oxit; silic oxit keo; silic oxit hun khói; và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Silic đioxit hoặc hạt có lớp bọc silic đioxit này có thể được xử lý hóa để bao gồm các nhóm chức được liên kết (được gắn (ví dụ, được gắn bằng liên kết hóa học) hoặc được bám dính (ví dụ, được hấp phụ)) lên bề mặt silic oxit. Do vậy, thuật ngữ "silic oxit" bao gồm hạt bất kỳ có bề mặt chủ yếu gồm silic oxit hoặc silic oxit có các nhóm chức đã được liên kết hoặc gắn vào nó.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "silic oxit ướt" hoặc "silic oxit chưa từng được làm khô" có nghĩa là nguyên liệu silic oxit được cấp vào quy trình sản xuất hỗn hợp gốc theo công nghệ ướt theo sáng chế là chưa từng được làm khô hoặc được làm mất nước để làm tăng hàm lượng chất rắn của nguyên liệu silic oxit này tới mức lớn hơn 40% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của nguyên liệu silic oxit (ví dụ, thể phân tán silic oxit hoặc môi trường phản ứng silic oxit hoặc bánh lọc silic oxit). Nói cách khác, silic oxit được sử dụng theo phương pháp này của sáng chế có hàm lượng nước hoặc chất lưu dạng nước khác ít nhất là 60% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của nguyên liệu silic oxit) và do đó có thể được xem là silic oxit ướt hoặc silic oxit chưa từng được làm khô.

Nhằm mục đích của sáng chế và khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "bánh lọc" dùng để chỉ bánh lọc silic oxit được tạo ra bằng cách lọc sản phẩm của phản ứng kết tủa silic oxit, và được xem là bột nhão hoặc sản phẩm nửa rắn. Bánh lọc này có thể được xem là một sản phẩm không sệt. Bánh lọc này được trình bày dưới dạng một chất rắn và không phải là dạng huyền phù đặc. Bánh lọc này có thể đánh giá được bằng trực quan hoặc có tính chặt dạng ép. Bánh lọc này có thể và nói chung có hàm lượng ẩm trong đó hàm lượng nước thường sẽ chiếm dưới 90% khối lượng tính theo khối lượng của bánh lọc. Mặc dù thuật ngữ "bánh lọc" được sử dụng, song việc hình thành sản phẩm loại này không nhất thiết phải được thực hiện bằng cách lọc mà nó có thể được thực hiện nhờ các quy trình hoặc kỹ thuật loại bỏ hơi ẩm khác, cho dù việc lọc thường là quy trình được ưu tiên để thu được độ đặc của bánh lọc. Bánh lọc này có thể có hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 90% khối lượng, nằm trong khoảng từ 65% khối lượng đến 85% khối lượng hoặc nằm trong khoảng từ 70% khối lượng đến 90% khối lượng tính theo khối lượng của bánh lọc.

Nhằm mục đích của sáng chế và khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "thể phân tán" để chỉ huyền phù ổn định của các hạt rắn trong chất lưu dạng nước, trong đó điện tích ở bề mặt của hạt ngăn ngừa sự kết tụ hạt và thể phân tán này, khác biệt bởi trị số điện thế zeta lớn hơn hoặc bằng 30mV.

Điện thế zeta được dùng để đánh giá độ ổn định của các hạt mang điện, như các hạt silic oxit, được phân tán trong một chất lưu. Số đo điện thế zeta có thể là một biến số, ví dụ, +/-2mV, và khi được sử dụng trong bản mô tả, trị số điện thế

zeta dùng để chỉ giá trị tuyệt đối của chỉ số này, ví dụ, trị số điện thế zeta âm 30mV có độ lớn hơn so với trị số điện thế zeta âm 10mV.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "thể phân tán đã được làm mất ổn định" để chỉ huyền phù của các hạt rắn trong chất lưu dạng nước trong đó điện tích ở bề mặt của hạt đã được khử nhờ sự có mặt của một tác nhân, hoặc bằng cách xử lý các hạt rắn này, và, khác biệt ở chỗ, trị số điện thế zeta nhỏ hơn 30mV, hoặc hơn tốt hơn là điện thế zeta nhỏ hơn 28mV hoặc nhỏ hơn 25mV. Chất lưu dạng nước có thể là nước, chất lưu dễ trộn lẫn với nước (ví dụ, rượu hoặc ete), chất lưu dễ trộn lẫn một phần với nước, hoặc hỗn hợp của các chất lưu chứa ít nhất một chất lưu dễ trộn lẫn với nước hoặc chất lưu dễ trộn lẫn một phần với nước.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, các thuật ngữ "huyền phù đặc silic oxit" và "thể phân tán" để chỉ thể phân tán silic oxit trong chất lưu dạng nước, trong đó điện tích ở bề mặt của silic oxit ngăn ngừa sự kết tụ hạt và thể phân tán này, khác biệt bởi trị số điện thế zeta với cường độ ít nhất là 30mV. Thể phân tán hoặc huyền phù đặc silic oxit có thể được làm mất ổn định bằng cách xử lý bằng (các) tác nhân, hoặc bằng cách xử lý silic oxit, để khử điện tích trên bề mặt của silic oxit và huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định thu được (hoặc thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định), khác biệt ở chỗ, trị số điện thế zeta nhỏ hơn 30mV.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, các thuật ngữ "đồng nhất" và "một cách đồng nhất" được dùng để chỉ, với nghĩa thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này, nồng độ của một hợp phần, ví dụ, chất độn dạng hạt, trong một phân đoạn nhất định hoặc hàm lượng tính theo phần trăm (ví dụ 5%) của một thể tích là giống (ví dụ, trong khoảng 2%) như nồng độ của hợp phần này trong tổng thể tích của vật liệu được đề cập đến, ví dụ, hợp thể đàn hồi hoặc thể phân tán. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ có thể xác nhận tính đồng nhất về mặt thống kê của vật liệu, nếu cần, bằng cách đo nồng độ của hợp phần này nhờ sử dụng một vài mẫu lấy từ các vị trí khác nhau (ví dụ, nằm sát bề mặt hoặc sâu hơn trong khối chất).

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "hợp thể đàn hồi chứa silic oxit" để chỉ hỗn hợp gốc (hỗn hợp trộn trước gồm chất gia cường, thể đàn hồi, và các chất phụ gia tùy chọn khác nhau, như dầu độn) của cao su kết dính chứa một lượng chất gia cường (ví dụ, nằm trong khoảng từ 15phr đến 180phr) là silic oxit

phân tán. Hợp thể đàn hồi chứa silic oxit có thể chứa các hợp phần tùy ý khác như axit, muối, chất chống oxy hoá, chất chống lão hoá, chất kết hợp, các lượng nhỏ (ví dụ, 10% khối lượng hoặc ít hơn của toàn bộ hạt) của các hạt khác, chất hỗ trợ gia công, và/hoặc dầu độn, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn" để chỉ hợp thể có pha cao su liên tục và pha phân tán một cách đồng nhất là silic oxit và, ví dụ, chất lưu dạng nước lên tới 90% khối lượng. Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn có thể ở dưới dạng dây hoặc xoắn liên tục. Khi được ép, các sản phẩm này giải phóng nước. Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn có thể chứa các hợp phần tùy ý khác như axit, muối, chất chống oxy hoá, chất kết hợp, các lượng nhỏ của các hạt khác (ví dụ, 10% khối lượng hoặc ít hơn của toàn bộ hạt), và/hoặc dầu gia công, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn" để chỉ hợp thể có độ đặc giống như bột nhão, có pha cao su liên tục chứa silic oxit. Sản phẩm nửa rắn này có pha liên tục là cao su, cùng với silic oxit được phân bố một cách đều khắp trong pha cao su này. Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn duy trì tính kết dính và đuổi nước, đồng thời duy trì hàm lượng chất rắn, khi được gia công trong một hoặc nhiều công đoạn sau đó được chọn để chuyển hoá vật liệu dạng gel hoặc dạng bột nhão thành pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ vật liệu "kết dính" là vật liệu tồn tại ở dạng gần như đồng nhất đã được tạo ra bằng cách kết dính nhiều phần nhỏ hơn, như khối rắn, đàn hồi của cao su được tạo ra bằng cách kết dính nhiều hạt cao su nhỏ với nhau.

Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "dòng liên tục" chỉ dòng chảy ổn định hoặc liên tục của một chất lưu mà không có sự gián đoạn từ nguồn cung cấp (ví dụ, thùng chứa). Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng sự gián đoạn nhất thời (ví dụ, một giây hoặc vài phút) của dòng này vẫn có thể được xem là dòng liên tục (ví dụ, như khi chuyển đổi nguồn cung cấp từ các khu vực cung cấp khác nhau, như các thùng chứa hoặc vật chứa tương tự, hoặc dừng dòng chảy để nối vào các quy trình ở các bộ phận nằm sau hoặc để bảo dưỡng thiết bị).

Hợp thể đàn hồi này có thể được tạo ra trong quy trình dòng liên tục bao gồm hỗn hợp lỏng gồm latec đàn hồi và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định. Cơ cấu, thiết bị hoặc hệ thống bất kỳ có thể được sử dụng, miễn là cơ cấu, thiết bị hoặc hệ thống này có thể được vận hành để sao cho hỗn hợp lỏng gồm latec đàn hồi và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được kết hợp trong các điều kiện dòng liên tục và với các điều kiện lưu lượng tính theo thể tích, áp suất, và vận tốc được kiểm soát, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, thiết bị được thể hiện trên Fig.1(a), Fig.1(b), hoặc Fig.1(c), hoặc đầu phun trộn hoặc bơm phun trộn bất kỳ, hoặc phương tiện khác bất kỳ được bố trí để kết hợp dòng liên tục gồm ít nhất hai dòng chất lỏng với các điều kiện lưu lượng tính theo thể tích, áp suất, và vận tốc được kiểm soát vào và đi qua vùng phản ứng. Thiết bị được mô tả trong US20110021664, US6048923, WO2011034589, WO2011034587, US20140316058, và WO2014110499 có thể được sử dụng hoặc được làm thích ứng với các quy trình theo sáng chế. Ngoài ra, các đầu phun trộn và bơm phun trộn hoặc các ống xi phong như các đầu phun trộn nước hoặc các ống xi phong tia nước có thể được sử dụng (ví dụ, các sản phẩm thương mại của hãng Schutte & Koerting, Trevoise, PA).

Thiết bị này có thể bao gồm các thùng cấp khác nhau, các ống, các van, các đồng hồ và các bơm để kiểm soát lưu lượng tính theo thể tích, áp suất, và vận tốc. Ngoài ra, như được thể hiện tại cửa nạp (3) trên Fig.1(a), Fig.1(b), và Fig.1(c), các kiểu và cỡ vòi phun khác nhau hoặc các bộ phận điều chỉnh cỡ đầu phun khác (3a) có thể được sử dụng để kiểm soát vận tốc của huyền phù đặc silic oxit. Kích thước thể tích của vùng phản ứng (13) có thể được chọn để tạo ra các lưu lượng tính theo thể tích được mong muốn của các chất lỏng và hợp thể đàn hồi. Đường vào (11) cấp latec đàn hồi vào vùng phản ứng có thể được vuốt thon để tạo ra các lưu lượng tính theo thể tích và vận tốc khác nhau. Các cơ cấu này có thể bao gồm đường vào (11) có đường kính không đổi, mà không cần vuốt thon đầu phun dẫn vào vùng phản ứng.

Như đã được chỉ ra, một trong những cải tiến của sáng chế là khả năng dùng silic oxit trong chất lưu thứ nhất trong đó silic oxit này là chưa từng được làm khô để có hàm lượng chất rắn lớn hơn 40% khối lượng, tính theo khối lượng của nguyên liệu silic oxit được cấp vào quy trình sản xuất hỗn hợp gốc theo công nghệ ướt. Nói cách khác, việc silic oxit được tạo ra mà không cần có bước làm khô sẽ làm giảm

hàm lượng nước hoặc hàm lượng ẩm tới mức dưới 60% khối lượng tính theo tổng khối lượng của nguyên liệu silic oxit. Theo sáng chế này, khả năng sử dụng silic oxit mà không cần tiến hành bước làm khô silic oxit làm giảm hàm lượng nước tới mức dưới 60% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của nguyên liệu silic oxit là đáng kể. Điều này cho phép, ví dụ, phương pháp theo sáng chế sử dụng silic oxit, ví dụ, silic oxit kết tủa trong khi nó vẫn còn là một silic oxit ướt.

Ví dụ, trước khi tạo ra dòng liên tục dưới áp suất của ít nhất một chất lưu thứ nhất chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định ở dạng hạt, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm bước tạo ra silic oxit kết tủa hoặc các dạng khác của silic oxit. Các bước này có thể bao gồm việc axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa. Bước này có thể còn bao gồm việc lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc có hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 90% khối lượng tính theo khối lượng của bánh lọc. Hàm lượng nước này có thể nằm trong khoảng từ 65% khối lượng đến 90% khối lượng, từ 70% khối lượng đến 90% khối lượng, hoặc từ 60% khối lượng đến 80% khối lượng, và tương tự.

Theo một phương án tùy chọn khác, trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a) bao gồm việc tạo ra dòng liên tục dưới áp suất của ít nhất chất lưu thứ nhất bao gồm silic oxit, phương pháp này có thể bao gồm bước axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa có nồng độ ion ban đầu và sau đó tùy ý điều chỉnh nồng độ ion ban đầu này để tạo ra hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng tính theo khối lượng của huyền phù đặc trong nước này. Hàm lượng chất rắn này có thể nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 25% khối lượng hoặc nằm trong khoảng từ 15% khối lượng đến 20% khối lượng. Nồng độ ion có thể được điều chỉnh bằng cách bổ sung axit và/hoặc muối vào huyền phù đặc trong nước như được mô tả một cách chi tiết ở dưới. Huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này có thể được cấp, cùng với việc hoặc không cần điều chỉnh nồng độ ion, và tùy ý không cần phải lọc bất kỳ, vào vùng phản ứng làm chất lưu thứ nhất.

Theo một phương án tùy chọn khác, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm các bước: trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a) để tạo ra dòng liên tục dưới áp suất của ít nhất một chất lưu thứ nhất chứa silic oxit, axit hoá dung dịch silicat để tạo

ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa và sau đó, không cần làm khô silic oxit kết tủa, điều chỉnh huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa tới hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng tính theo khối lượng của huyền phù đặc trong nước này. Hàm lượng chất rắn này như nêu trên, có thể nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 25% khối lượng hoặc nằm trong khoảng từ 15% khối lượng đến 20% khối lượng.

Theo một phương án tùy chọn khác, trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a), phương pháp này có thể bao gồm các bước: axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa và sau đó thu hồi silic oxit kết tủa mà không cần tạo ra bánh lọc trong đó silic oxit kết tủa có hàm lượng nước dưới 85% khối lượng tính theo khối lượng của silic oxit kết tủa. Như đã nêu trên, silic oxit, ví dụ, silic oxit kết tủa, có thể được sử dụng, ở dạng như khi được sản xuất, mà không cần việc làm khô bánh lọc bất kỳ trước đó (tức là trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a)) và/hoặc không được tạo ra bánh lọc bất kỳ trước đó. Hàm lượng nước này có thể nằm trong khoảng từ 84,9% khối lượng đến 60% khối lượng hoặc nằm trong khoảng từ 80% khối lượng đến 60% khối lượng hoặc nằm trong khoảng từ 70% khối lượng đến 60% khối lượng tính theo khối lượng của silic oxit kết tủa.

Theo một phương án tùy chọn khác, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm các bước bổ sung: trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a), axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa và sau đó lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc và sau đó hoà tan bánh lọc này bằng dung dịch nước và tạo ra huyền phù đặc trong nước để làm chất lưu thứ nhất. Theo phương án tùy chọn này, việc lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc có thể dẫn đến việc hàm lượng nước thấp hơn mức được mong muốn, và do đó việc hoà tan bánh lọc để làm tăng hàm lượng nước của huyền phù đặc trong nước là được mong muốn cho mục đích sử dụng huyền phù đặc trong nước này làm chất lưu thứ nhất trong phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit theo sáng chế. Việc lọc huyền phù đặc trong nước để tạo ra bánh lọc, và, tùy ý, việc rửa bánh lọc này bằng chất lưu dạng nước, có thể làm cho bánh lọc có hàm lượng nước nằm trong khoảng từ, ví dụ, 80% khối lượng đến 40% khối lượng như nằm trong khoảng từ 80% khối lượng đến 60% khối lượng, tính theo khối lượng của bánh lọc. Và, việc

hoà tan bánh lọc này bằng dung dịch nước có thể làm cho hàm lượng nước của huyền phù đặc trong nước nằm trong khoảng từ 94% khối lượng đến 65% khối lượng tính theo khối lượng của chất lưu thứ nhất.

Một phương án tùy chọn khác của sáng chế bao gồm, trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a), việc sử dụng các hạt muối than có lớp phủ silic trong đó quy trình này bao gồm việc sử dụng huyền phù đặc trong nước của các hạt muối than có lớp phủ silic có thể được sử dụng mà không cần đến việc làm khô hỗn hợp phản ứng chứa các hạt muối than có lớp phủ silic. Theo phương án tùy chọn này của sáng chế, các hạt muối than có lớp phủ silic có thể được tạo ra gồm chủ yếu là các hạt muối than có lớp phủ silic oxit ướt và thay vì phải đưa qua công đoạn làm khô phức tạp và tốn kém, vật liệu này có thể được dùng luôn ở trạng thái ướt trong các quy trình theo sáng chế. Do vậy, theo một phương án tùy chọn, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm các bước: trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a), bổ sung dung dịch silicat trong nước vào huyền phù đặc trong nước của các hạt muối than để tạo ra hỗn hợp phản ứng và điều chỉnh độ pH của hỗn hợp phản ứng để làm lắng phủ silic oxit lên trên các hạt muối than và tạo ra huyền phù đặc trong nước của các hạt muối than có lớp phủ silic. Không cần đến việc làm khô hỗn hợp phản ứng chứa các hạt muối than có lớp phủ silic, việc điều chỉnh huyền phù đặc trong nước này chứa các hạt muối than có lớp phủ silic tới hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng tính theo khối lượng của huyền phù đặc trong nước này có thể được áp dụng đối với chất lưu thứ nhất theo sáng chế.

Ví dụ về loại muối than và các bước phản ứng để tạo ra muối than có lớp phủ silic oxit có thể được tìm thấy trong các patent Mỹ số 6,541,113 và 5,679,728.

Nhằm mục đích của sáng chế, các phương án tùy chọn khác nhau liên quan đến việc tạo ra silic oxit kết tủa trước bước tạo hỗn hợp gốc ướt (a) và sử dụng silic oxit kết tủa chủ yếu là ở trạng thái ướt, có thể bao gồm bước axit hoá dung dịch silicat (ví dụ, natri hoặc kali silicat) để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa có thể bao gồm chất điện phân như muối. Silic oxit kết tủa thường được sản xuất thương mại bằng cách kết hợp dung dịch nước chứa silicat kim loại dễ hoà tan, ví dụ, silicat kim loại kiềm như natri silicat, và axit để sao cho các hạt keo sẽ phát triển trong dung dịch kiềm yếu và được đông tụ bởi các ion kim loại kiềm của muối kim loại kiềm dễ hoà tan thu được. Các axit khác nhau có thể được sử dụng, bao

gồm các axit vô cơ và/hoặc cacbon đioxit. Khi không có mặt chất làm đông tụ, silic oxit sẽ không bị kết tủa từ dung dịch ở độ pH bất kỳ. Chất làm đông tụ được sử dụng để thực hiện việc kết tủa này có thể là muối kim loại kiềm dễ hoà tan được tạo ra trong quá trình hình thành các hạt silic oxit keo, nó có thể là chất điện phân được bổ sung như muối vô cơ hoặc hữu cơ dễ hoà tan, hoặc nó có thể là hỗn hợp của cả hai. Việc làm lắng phủ silic oxit trên các kết tập của silic oxit đã được kết tủa trước đó, được gọi là việc làm gia cường silic oxit kết tủa. Đã phát hiện ra rằng bằng cách kiểm soát các điều kiện kết tủa silic oxit và sử dụng nhiều bước gia cường, các silic oxit có thể được tạo ra có các tính chất cho phép chúng đặc biệt hữu ích cho việc gia cường các hợp thể đàn hồi. Điều đã được thừa nhận là khi silic oxit kết tủa được làm khô, thì vật liệu này co ngót; do đó, đường kính lỗ rỗng giảm, diện tích bề mặt giảm, và thể tích lỗ rỗng giảm. Điều cũng đã được thừa nhận là nhờ việc gia cường một cách thoả đáng silic oxit trước khi làm, cấu trúc hõ hơn được tạo ra sau khi làm khô. Đã phát hiện ra rằng việc sử dụng kali silicat làm chất gia cường một phần hoặc toàn bộ natri silicat có thể dẫn đến việc tạo ra silic oxit kết tủa vô định hình đã được gia cường có diện tích bề mặt thấp (patent Mỹ No. 5,605,950). Mặc dù "natri silicat" là được ưu tiên chẳng hạn, nhưng cần phải hiểu rằng silic oxit bất kỳ có thể được sử dụng và đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Silicat có thể có dạng bất kỳ, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, đisilicat, metasilicat, hoặc các silicat kim loại kiềm, như natri silicat hoặc kali silicat. Ví dụ, khi natri silicat được sử dụng, silicat này có thể có tỷ lệ khối lượng giữa SiO_2 và Na_2O nằm trong khoảng từ 2:1 đến 4:1 hoặc nằm trong khoảng từ 3:1 đến 3,7:1. Bước "axit hoá" có thể bao gồm việc sử dụng một hoặc nhiều axit như các axit vô cơ mạnh như được hiểu một cách thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ về các axit có thể là hoặc bao gồm axit sulfuric, axit nitric, axit clohydric, ví dụ, axit sulfuric đặc. Các ví dụ khác bao gồm một hoặc nhiều axit hữu cơ, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, axit axetic, axit formic, hoặc axit cacbonic. Trong quy trình này, cặn, (ví dụ, ở đáy của thùng hoặc thiết bị phản ứng) được tạo ra. Cặn này có thể gồm silicat và ít nhất một chất điện phân. Lượng silicat có mặt trong cặn này có thể là hoặc là toàn bộ lượng cần thiết cho phản ứng hoặc chỉ chiếm một phần của lượng này. Thuật ngữ "chất điện phân" chỉ loại phân tử hoặc ion bất kỳ phân huỷ hoặc phân rã khi có trong dung dịch, để tạo ra các ion hoặc các hạt mang điện. Ví dụ về chất điện phân này bao gồm các muối, như các

muối kim loại kiềm hoặc các muối kim loại kiềm thổ. Một ví dụ cụ thể là muối của nguyên liệu silicat và axit, ví dụ, natri sulfat trong trường hợp phản ứng giữa natri silicat và axit sulfuric. Nồng độ của chất điện phân trong cặn ban đầu này có thể nhỏ hơn 17g/l, như nhỏ hơn 14g/l. Nồng độ của silic oxit trong cặn ban đầu này có thể nhỏ hơn 100g SiO₂ trên một lít, như nhỏ hơn 80g/l hoặc nhỏ hơn 70g/l. Khi axit được sử dụng cho việc trung hoà ở nồng độ cao, nhất là trên 70%, thì phản ứng có thể được tiến hành nhờ sử dụng cặn cặn silicat ban đầu trong đó nồng độ SiO₂ nhỏ hơn 80g/l. Giai đoạn thứ hai của quy trình này có thể bao gồm việc bổ sung axit bổ sung vào cặn có thành phần nêu trên. Việc bổ sung axit bổ sung này, mà dẫn đến làm giảm độ pH của môi trường phản ứng, có thể tiếp tục cho đến khi đạt độ pH ít nhất bằng khoảng 7, như nằm trong khoảng từ 7 đến 8. Sau khi đạt được trị số này và trong trường hợp cặn ban đầu chỉ có một phần của tổng lượng silicat cần thiết, axit bổ sung có thể được đưa vào đồng thời cùng với phần còn lại của silicat. Phản ứng kết tủa nói chung được hoàn thành khi toàn bộ silicat còn lại đã được bổ sung vào. Bước tiếp theo có thể cho phép môi trường phản ứng chín (hóa già) khi quá trình kết tủa hoàn thành, ví dụ, quá trình làm chín môi trường phản ứng trong khoảng 5 phút tới 1 giờ, hoặc lâu hơn. Theo một phương án tùy chọn, axit bổ sung có thể được bổ sung vào môi trường phản ứng sau khi kết tủa, tùy ý, ở một giai đoạn sau. Nói chung, axit này có thể được bổ sung cho đến khi đạt được độ pH nằm trong khoảng từ 3 đến 6,5, như đạt được độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 6,5. Việc bổ sung axit này cho phép độ pH của sản phẩm cuối silic oxit được điều chỉnh tới một trị số được mong muốn. Nhiệt độ của môi trường phản ứng có thể nằm trong khoảng từ 70°C đến 98°C. Phản ứng này có thể được tiến hành ở một nhiệt độ không đổi nằm trong khoảng từ 80°C đến 95°C. Theo một phương án tùy chọn, nhiệt độ lúc kết thúc phản ứng có thể là cao hơn nhiệt độ lúc bắt đầu phản ứng. Ví dụ, nhiệt độ lúc bắt đầu phản ứng có thể nằm trong khoảng từ 70°C đến 95°C; và sau đó có thể được tăng lên tới mức nằm trong khoảng từ 80°C đến 98°C và được duy trì ở mức độ này tới lúc kết thúc phản ứng. Silic oxit, như silic oxit kết tủa mà đôi khi còn được mô tả là bột nhão silic oxit được tạo ra sau khi phản ứng. Sau đó, sản phẩm phản ứng chứa silic oxit có thể được tách ra (ví dụ, tách lỏng/rắn). Quá trình tách như vậy có thể bao gồm việc lọc, và tùy ý, sau đó rửa. Việc lọc này có thể được thực hiện bởi kỹ thuật thích hợp bất kỳ, ví dụ, nhờ

máy ép lọc hoặc bộ lọc băng, hoặc thiết bị lọc quay trong chân không. Huyền phù chứa silic oxit kết tủa đã được thu hồi như vậy có thể được xem là “bánh lọc”. Tỷ lệ phần trăm của chất rắn khô trong huyền phù tại thời điểm này nói chung là không lớn hơn 24% khối lượng, tính theo khối lượng của huyền phù. Theo một phương án tùy chọn, bánh lọc có thể được tiến hành một hoặc nhiều bước hoặc công đoạn xay. Quá trình này có thể bao gồm việc chuyển bánh lọc vào máy nghiền keo hoặc máy nghiền bi. Một cách thức để làm giảm độ nhớt của huyền phù là việc bổ sung nhôm vào nó, cụ thể là dưới dạng natri aluminat, ở giai đoạn phân rã thực tế. Các chi tiết về tạo ra silic oxit kết tủa nhờ sử dụng axit và silicat và bước lọc, ví dụ, đã được mô tả trong các patent Mỹ số 9,068,060, 7,250,463, 7,071,257, 6,013,234 5,605,950, và 5,403,570.

Fig.3 là hình vẽ dạng sơ đồ khối thể hiện các phương án tùy chọn cách thức để tạo ra silic oxit được sử dụng để cấu thành hoặc tạo ra chất lưu thứ nhất (sau đó nó được sử dụng, ví dụ, trong quy trình được thể hiện trên Fig.2). Các khối được bao bằng nét đứt thể hiện các bước tùy chọn hoặc xử lý silic oxit. Quy trình được thể hiện trên Fig.3 có thể là quy trình kiểu từng mẻ hoặc quy trình liên tục hoặc quy trình bán liên tục. Các phương án tùy chọn khác nhau được thể hiện trong hình vẽ 200. Ví dụ, dung dịch silicat 201 có thể được kết hợp với axit 203 trong thiết bị phản ứng 205. Silic oxit dưới dạng silic oxit kết tủa có thể được tạo ra (được thu hồi) 206, ví dụ, trong thùng, khay hoặc băng thu hồi (không được thể hiện) cùng với chất điện phân như muối. Theo một phương án tùy chọn, silic oxit 206 tùy ý có thể được đưa vào bước rửa 241 để loại bỏ ít nhất một phần hoặc hầu như toàn bộ chất điện phân, nếu muốn. Có hoặc không có bước rửa tùy chọn 241, tại thời điểm này, silic oxit có thể được sử dụng theo hướng mũi tên 217 làm chất lưu thứ nhất theo sáng chế. Như được thể hiện trên Fig.3, silic oxit từ phương án tùy chọn bất kỳ có thể được xử lý tiếp được thể hiện bằng bước 237. Việc xử lý tiếp silic oxit 237 có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, một hoặc nhiều công đoạn pha loãng (ví dụ, bổ sung nước hoặc chất lưu dạng nước), làm mất ổn định (ví dụ, bổ sung axit và/hoặc muối), trao đổi ion (ví dụ, thay thế các ion Na và sulfat bằng các ion Ca và nitrat chẳng hạn), và/hoặc thẩm lọc cùng với hoặc không cùng với nước. Việc khuấy và/hoặc xay 231, như một tùy chọn có thể thực hiện trước và/hoặc sau bước "xử lý tiếp" tùy chọn 237. Số lượng bước "xử lý tiếp" bất kỳ có thể được áp

dụng tại thời điểm này. Theo một phương án tùy chọn khác, silic oxit (thay cho đường 217), có thể được đưa vào một hoặc nhiều bước 207, 209, 211, và/hoặc 225. Ví dụ, silic oxit từ thiết bị phản ứng 205, tùy ý có thể được rửa 241, và/hoặc có thể được ép lọc (hoặc được đưa vào một hoặc nhiều công đoạn làm mất nước) 207 và/hoặc được nghiền 209 và/hoặc dẫn vào thùng rửa/pha loãng 211 (ở đó nước hoặc chất lưu dạng nước 215 có thể được cấp vào để rửa hoặc pha loãng silic oxit) và/hoặc được nghiền 213. Theo một phương án tùy chọn, silic oxit từ bước bất kỳ trong số các bước 207, 209, 211, hoặc 213 có thể được sử dụng theo hướng mũi tên 219, 221, 223, hoặc 225 được thể hiện trên Fig.3. Theo hành trình 217, hành trình bất kỳ trong số các hành trình 219, 221, 223, hoặc 225 có thể được xử lý tiếp được thể hiện bằng bước 237 và/hoặc bước 231. Một hoặc nhiều chất kết hợp có thể được bổ sung vào silic oxit ở các giai đoạn khác nhau của sơ đồ này, 243, 245 và/hoặc 247, được thể hiện trên Fig.3. Như đã nêu trên, silic oxit lấy từ một hoặc nhiều vị trí/liệu cấp 227 tùy ý có thể được khuấy và/hoặc được nghiền 231 để làm giảm sự kết tụ hạt silic oxit, kiểm soát sự phân bố cỡ hạt silic oxit, tạo sôi huyền phù đặc silic oxit, làm giảm độ nhớt của huyền phù đặc silic oxit, và/hoặc để tạo ra sự phân tán tốt hơn trong chất lỏng, và/hoặc được xử lý tiếp theo bước 237, ví dụ, để làm mất ổn định silic oxit trong huyền phù đặc này. Ví dụ, silic oxit tùy ý được rút ra cho hành trình 217 có thể có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 2% khối lượng đến 40% khối lượng. Ví dụ, silic oxit tùy ý được lấy ra từ vị trí 219 có thể có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 25% khối lượng. Ví dụ, silic oxit tùy ý được lấy ra từ vị trí 221 có thể có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 40% khối lượng. Ví dụ, silic oxit tùy ý được lấy ra từ vị trí 223 có thể có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 2% khối lượng đến 30% khối lượng. Ví dụ, silic oxit tùy ý được lấy ra từ vị trí 225 có thể có hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 40% khối lượng. Nếu cần, cho phương án bất kỳ trong số các phương án tùy chọn này, việc bổ sung nước hoặc chất lưu dạng nước 229 có thể được thực hiện đối với liệu cấp silic oxit 227 để làm tăng hàm lượng nước (làm giảm hàm lượng chất rắn) cho mục đích tạo ra chất lưu thứ nhất chứa silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng.

Theo phương pháp này, chất lưu chứa latex đàn hồi và một chất lưu bổ sung chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định được cấp, ví dụ, dưới dạng dòng có áp được kết hợp cùng với nhau trong các điều kiện dòng liên tục và với các lưu lượng tính theo thể tích được chọn, áp suất, và vận tốc được chọn để trộn nhanh và nhuỷên vào nhau hai chất lưu này. Việc kết hợp, ví dụ, trong không gian bán giới hạn dưới áp suất, là sao cho silic oxit được phân bố trong toàn bộ latex đàn hồi và, song song, latex đàn hồi này được biến đổi từ từ một chất lỏng sang pha rắn hoặc nửa rắn, tức là quá trình biến đổi từ lỏng sang rắn, hoặc quá trình đông tụ, của latex xảy ra, bắt giữ silic oxit phân bố và nước trong cao su và tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn trong dòng ra liên tục hoặc bán liên tục của vùng phản ứng (ví dụ, từ cửa ở đáy (7) trên các Fig.1 (a)-(c)). Tại thời điểm này, sản phẩm này có thể được xem là hợp thể đàn hồi có pha cao su liên tục chứa các hạt silic oxit, cao su kết dính chứa silic oxit, hoặc hợp thể đàn hồi chứa silic oxit. Điều tin chắc là các hạt silic oxit đầu tiên phải được phân bố trong latex đàn hồi để tạo ra sản phẩm mong muốn, và quá trình chuyển đổi pha lỏng sang pha rắn diễn ra ngay sau khi phân bố silic oxit. Tuy nhiên, với tốc độ kết hợp các chất lỏng cực kỳ nhanh và liên tục (tức là, dưới 2 giây, dưới 1 giây, dưới 0,5 giây, dưới 0,25 giây, dưới 0,1 giây, hoặc ở mức miligiây), và việc trộn mạnh và kỹ các lượng tương đối nhỏ của các chất lưu trong vùng phản ứng (ví dụ, chất lưu có thể tích nằm trong khoảng từ 10 đến 500mL), các bước song song để phân bố các hạt silic oxit và biến đổi pha lỏng sang pha rắn của latex đàn hồi có thể xảy ra gần như đồng thời. Thuật ngữ "vùng phản ứng" khi được sử dụng trong bản mô tả chỉ vùng mà ở đó việc trộn nhuỷên vào nhau xảy ra đồng thời với sự đông tụ của hỗn hợp này. Hỗn hợp này đi qua vùng phản ứng và tới cửa ra (7).

Một phương pháp được lấy làm ví dụ để tạo ra hợp thể đàn hồi bao gồm đồng thời việc cấp chất lưu thứ nhất là thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định và chất lưu thứ hai là chất lưu latex đàn hồi (ví dụ, latex cao su thiên nhiên) vào vùng phản ứng. Chất lưu thứ nhất chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được cấp với lưu lượng dựa trên thể tích của nó, và chất lưu thứ hai chứa latex đàn hồi có thể được cấp với lưu lượng dựa trên thể tích của nó (tức là, các lưu lượng tính theo thể tích). Các lưu lượng tính theo thể tích của chất lưu thứ nhất, hoặc của chất lưu thứ hai, hoặc của cả hai chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ

hai có thể được điều chỉnh hoặc được cấp để tạo ra hợp thể đàn hồi có hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ 15 đến 180 phần cho một trăm phần khối lượng cao su (phr) (ví dụ, từ 35 đến 180phr, từ 20phr đến 150phr, từ 25phr đến 125phr, từ 25phr đến 100phr, từ 35 đến 115phr, hoặc từ 40phr đến 115phr, hoặc từ 40phr đến 90phr và các khoảng tương tự). Chất lưu chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định này có thể được gọi là chất lưu thứ nhất theo một số phương án được nêu trong phần mô tả. Chất lưu này là chất lưu tách biệt với chất lưu chứa latec thể đàn hoặc chất lưu có thể được đưa vào qua cửa nạp hoặc vị trí phun hoặc qua nhiều cửa nạp hoặc vị trí phun.

Tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất (thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định) và chất lưu thứ hai (chất lưu latec) có thể được điều chỉnh để cho phép tạo ra hợp thể đàn hồi mong muốn. Các ví dụ về các lưu lượng tính theo thể tích như vậy bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tỷ lệ theo thể tích nằm trong khoảng từ 0,4:1 (chất lưu thứ nhất so với chất lưu thứ hai) đến 3,2:1; từ 0,2:1 đến 2:1 và các khoảng tương tự. Tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai có thể được điều chỉnh bởi cách thức hoặc kỹ thuật bất kỳ. Ví dụ, các lưu lượng tính theo thể tích của các chất lưu thứ nhất và thứ hai hoặc cả hai có thể được điều chỉnh bằng cách a) làm tăng lưu lượng tính theo thể tích, b) làm giảm lưu lượng tính theo thể tích, và/hoặc c) điều chỉnh các lưu lượng của các chất lưu so với nhau. áp suất được tạo ra bởi sự ràng buộc vật lý tác động lên dòng chất lưu thứ nhất dẫn đến hình thành dòng tốc độ cao cho phép việc kết hợp thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định với latec đàn hồi xảy ra nhanh, ví dụ, dưới một giây. Ví dụ, khoảng thời gian mà trong lúc đó hai chất lưu này được trộn và quá trình chuyển hoá từ pha lỏng sang pha rắn xảy ra có thể là ở mức miligiây (ví dụ, nằm trong khoảng từ 50miligiây đến 1500miligiây hoặc từ 100miligiây đến 1000miligiây). Đối với các chất lưu được chọn nhất định, nếu vận tốc của chất lưu thứ nhất quá chậm để trộn thoả đáng các chất lưu này, hoặc thời gian lưu quá ngắn, thì pha cao su rắn và dòng sản phẩm rắn có thể không phát triển. Nếu khoảng thời gian quy trình quá dài, thì áp suất có thể xuất hiện trong vùng phản ứng và dòng liên tục của các vật liệu bị ngắt quãng. Tương tự, nếu vận tốc của chất lưu thứ nhất rất cao, và khoảng thời gian quy trình quá ngắn, thì dòng pha cao su rắn và dòng sản phẩm rắn có thể không phát triển.

Như được mô tả ở trên, các lưu lượng tính theo thể tích tương đối của chất lưu thứ nhất (huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định) và chất lưu thứ hai (latec) có thể được điều chỉnh, và khi ít nhất một muối được dùng làm chất làm mất ổn định, thì được ưu tiên nếu điều chỉnh tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và latec đàn hồi để nằm trong khoảng từ 0,4:1 đến 3,2:1. Các tỷ lệ dòng khác có thể được sử dụng.

Khi ít nhất một axit được dùng làm chất làm mất ổn định, thì được ưu tiên nếu điều chỉnh tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và latec đàn hồi để nằm trong khoảng từ 0,2:1 đến 2:1. Các tỷ lệ dòng khác có thể được sử dụng.

Latec đàn hồi có thể chứa ít nhất một bazơ (như amoniac), và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được tạo ra với việc bổ sung ít nhất một axit, trong đó tỷ lệ mol giữa axit trong chất lưu thứ nhất (silic oxit) và bazơ (ví dụ, amoniac) trong chất lưu thứ hai (latec) ít nhất là 1,0, hoặc ít nhất là 1,1, hoặc ít nhất là 1,2, như nằm trong khoảng từ 1 đến 2 hoặc từ 1,5 đến 4,5. Ba zơ này có thể có mặt với lượng khác nhau trong latec đàn hồi, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, nằm trong khoảng từ 0,3% khối lượng đến 0,7% khối lượng (tính theo tổng khối lượng của latec đàn hồi), hoặc lượng khác nằm dưới khoảng này.

Thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được cấp vào vùng phản ứng tốt hơn là dưới dạng liên tục, vận tốc cao, ví dụ, nằm trong khoảng từ 6m/giây đến 250m/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 30m/giây đến 200m/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 10m/giây đến 150m/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 6m/giây đến 200m/giây, dòng phun chất lưu, và chất lưu chứa latec đàn hồi có thể được cấp với vận tốc tương đối thấp, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,4m/giây đến 11m/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 0,4m/giây đến 5m/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 1,9m/giây đến 11m/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 1m/giây đến 10m/giây hoặc nằm trong khoảng từ 1m/giây đến 5m/giây. Vận tốc của các chất lưu được chọn để tối ưu hoá việc trộn giữa các chất lưu và làm đông tụ nhanh latec đàn hồi. Vận tốc của latec đàn hồi được cấp vào vùng phản ứng sẽ cần phải được ưu tiên là đủ cao để tạo ra dòng chảy rối để trộn tốt với huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định. Tuy vậy, vận tốc của latec đàn hồi cần phải được duy trì đủ thấp để sao cho latec sẽ không bị đông tụ do tác động cắt trước khi nó được trộn nhuyễn vào nhau

với huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định. Ngoài ra, vận tốc của latec đàn hồi cần được duy trì đủ thấp trước khi nó đi vào vùng phản ứng nhằm tránh tắc nghẽn các đường ống cấp latec do sự đông tụ latec bởi tác động cắt mạnh. Tương tự, cũng cần phải có khoảng tối ưu cho vận tốc của thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định. Điều được giả thuyết là nếu vận tốc của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định quá cao, thì tốc độ cắt gây ra sự kết tụ của các hạt silic oxit sẽ có thể là quá cao để cho phép việc trộn đồng nhất, thoả đáng giữa các hạt silic oxit và các hạt latec đàn hồi.

Sự đông cứng đột ngột do sự kết tụ và việc tạo mạng các hạt silic oxit cũng có thể làm giảm sự chảy rối của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và có ảnh hưởng bất lợi đến việc trộn giữa silic oxit và latec. Mặt khác, nếu vận tốc của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định quá thấp, thì có thể là việc trộn giữa các hạt silic oxit và các hạt latec đàn hồi là không đủ. Tốt hơn là, ít nhất một trong số các chất lưu đi vào vùng phản ứng có dòng chảy rối. Nói chung, do độ nhớt cao hơn nhiều của một thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định thông thường so với latec đàn hồi thông thường, nên vận tốc cao hơn nhiều của thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định là cần thiết cho việc tạo ra các dòng chảy chất lưu tốt để trộn với latec đàn hồi và làm đông tụ nhanh latec này. Dòng vận tốc cao như vậy của thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể gây ra sự tạo bọt trong vùng phản ứng để tăng cường việc trộn nhanh các chất lưu và sự phân bố của các hạt silic oxit trong latec đàn hồi. Vận tốc của thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được làm thay đổi bằng cách sử dụng các lưu lượng tính theo thể tích khác nhau, hoặc một vòi hoặc đầu phun khác (có đường kính rộng hơn hoặc hẹp hơn) tại cửa nạp (3a) để cấp chất lưu thứ nhất chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định. Với việc sử dụng vòi phun để làm tăng vận tốc của thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định, nó có thể được cung cấp với áp suất nằm trong khoảng từ 30psi (206,7KPa) đến 3000psi (20670KPa), hoặc từ 30psi (206,7KPa) đến 200psi (1378KPa), hoặc từ 200psi (1378KPa) đến 3000psi (20670KPa), hoặc từ 500psi (3445KPa) đến 2000psi (13780KPa) hoặc áp suất tương đối cao hơn ít nhất là 2 lần so với áp suất được tác động lên chất lưu chứa latec đàn hồi, hoặc cao hơn từ 2 tới 100 lần. Chất lưu thứ hai của latec đàn hồi có thể được cung cấp, ví dụ ở áp suất nằm trong khoảng từ

20psi (137,8KPa) đến 30psi (206,7KPa). Áp suất trong hệ thống cấp chất lưu thứ nhất có thể tối đa khoảng 500psi (3445KPa).

Trên cơ sở các biến số của quy trình sản xuất được mô tả, như vận tốc của chất lưu huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định, vận tốc của chất lưu latec, các lưu lượng tương đối giữa huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và chất lưu latec, nồng độ của chất làm mất ổn định như muối và/hoặc axit, nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định, hàm lượng tính theo phần trăm khối lượng cao su trong latec, nồng độ amoniac trong latec, và/hoặc tỷ lệ giữa axit (nếu có mặt) và amoniac, có thể kiểm soát, tạo ra, và/hoặc dự liệu sự tạo thành của pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn với khoảng hàm lượng silic oxit được mong muốn. Do vậy, quy trình này có thể được vận hành với khoảng tối ưu của các biến số này. Do vậy, a) vận tốc của một hoặc cả hai chất lưu, b) tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích của các chất lưu này, c) bản chất đã được làm mất ổn định của silic oxit, d) nồng độ silic oxit dạng hạt, ví dụ, nằm trong khoảng từ 6 đến 35 phần trăm khối lượng, của thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định, và e) hàm lượng cao su khô, ví dụ, nằm trong khoảng từ 10 đến 70 phần trăm khối lượng, của latec, có thể cho phép việc trộn trong các điều kiện tác động cao để gây ra quá trình biến đổi từ lỏng sang rắn của latec đàn hồi và phân tán một cách đồng đều silic oxit trong latec này với tỷ lệ giữa silic oxit và cao su được chọn, và do vậy tạo ra dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Việc thu hồi dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn có thể đạt được theo kỹ thuật thông thường bất kỳ để thu hồi dòng vật liệu rắn hoặc nửa rắn. Việc thu hồi này có thể cho phép dòng rắn hoặc nửa rắn đi vào thùng hoặc vật chứa hoặc phương tiện lưu giữ khác. Thùng hoặc vật chứa này có thể chứa dung dịch muối hoặc axit hoặc cả hai để làm đông tụ tiếp sản phẩm thành trạng thái đàn hồi hơn. Ví dụ, việc thu hồi có thể là việc vận chuyển hoặc bơm dòng chất rắn tới các vùng xử lý khác hoặc các cơ cấu để xử lý tiếp, trong số các phương án tùy chọn đã được mô tả. Việc thu hồi này có thể là liên tục, bán liên tục, hoặc theo kiểu từng mẻ. Tốt hơn, nếu phần cuối của vùng phản ứng là bán giới hạn và để hở với môi trường, và dòng hợp thể đàn hồi dạng rắn hoặc nửa rắn được ưu tiên thu hồi ở áp suất môi trường để cho phép vận hành liên tục quy trình này.

Dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn có thể ở dưới dạng "con giun" kiểu như sợi, đàn hồi nhiều hoặc ít hoặc các viên tròn nhỏ. Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn này có khả năng kéo giãn được tới 130-150% chiều dài ban đầu của nó mà không đứt. Trong một trường hợp khác, pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn có thể ở dưới dạng bột nhão nhớt, không đàn hồi hoặc vật liệu dạng gel có thể phát triển các tính chất đàn hồi. Trong mọi trường hợp, sản phẩm là chất rắn chảy, dính có tính đàn hồi cao, hơi đàn hồi và nhớt. Sản phẩm từ vùng phản ứng có thể là dòng gần như không đổi đồng thời với việc cấp liên tục các chất lưu latec đàn hồi và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định vào vùng phản ứng. Các bước trong quy trình, như việc tạo ra các chất lưu này, có thể được thực hiện dưới dạng các công đoạn liên tục, bán liên tục hoặc từng mẻ. Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn thu được sau đó có thể được xử lý tiếp, bao gồm các công đoạn liên tục, bán liên tục hoặc từng mẻ.

Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn được tạo ra trong quy trình chứa nước, hoặc chất lưu dạng nước khác, và các chất hòa tan từ các chất lưu ban đầu, và, ví dụ, có thể chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 40% khối lượng đến 95% khối lượng, hoặc từ 40% khối lượng đến 90% khối lượng, hoặc từ 45% khối lượng đến 90% khối lượng, hoặc từ 50 đến 85% khối lượng, hoặc từ 60 đến 80% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dòng hợp thể đàn hồi chứa silic oxit. Theo một phương án tùy chọn, sau khi tạo ra pha cao su chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn có chứa các hàm lượng như vậy, sản phẩm này có thể được tiến hành các bước khử nước và làm nhuyễn một cách thích hợp và bước hóa hợp để phát triển các tính chất cao su được mong muốn và chế tạo các hỗn hợp cao su. Các chi tiết hơn về quy trình này và các bước xử lý sau khác được đưa ra ở dưới và có thể được sử dụng theo phương án bất kỳ của sáng chế.

Pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn có thể được chuyển hóa thành pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn. Ví dụ, nó có thể được thực hiện bằng cách xử lý cơ học pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn để loại bỏ nước ra khỏi hỗn hợp này và/hoặc có trong vật liệu nửa rắn đã để yên trong một khoảng thời gian (ví dụ, sau khi thu hồi từ vùng phản ứng ở một vị trí bên ngoài) ví dụ, 10 phút tới 24 giờ hoặc hơn; và/hoặc làm nóng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn để loại bỏ lượng nước (ví dụ, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến

200°C); và/hoặc đưa vật liệu dạng nửa rắn vào axit hoặc axit bổ sung như trong bể axit, hoặc vào muối hoặc muối bổ sung, hoặc vào bể muối, hoặc hỗn hợp của muối và axit, và tương tự. Một hoặc nhiều bước này có thể được áp dụng. Trong thực tế, một hoặc nhiều bước hoặc tất cả các bước có thể được áp dụng dưới dạng (các) bước xử lý tiếp ngay cả khi pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn được thu hồi đầu tiên hoặc sau đó.

Mức độ làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit quyết định ít nhất là một phần lượng silic oxit có thể có mặt trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit (ví dụ, đã được bắt giữ và phân bố đều trong hỗn hợp này) cho một nồng độ axit nhất định trong huyền phù đặc silic oxit và hàm lượng cao su khô nhất định của latec này. Với các tỷ lệ giữa silic oxit và cao su mong muốn đã chọn thấp (ví dụ, 15phr tới 45phr), nồng độ của chất làm mất ổn định có thể sẽ không đủ cao trong huyền phù đặc silic oxit và cuối cùng là hỗn hợp silic oxit/latec để làm đông tụ nhanh và tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Ngoài ra, việc lựa chọn các nồng độ silic oxit và cao su thích hợp và các lưu lượng chất lưu tương đối thích hợp đã được mô tả trong bản mô tả được xét đến khi tạo ra sản phẩm nửa rắn. Ví dụ, với các tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích tương đối thấp giữa huyền phù đặc đã được làm mất ổn định và latec, lượng chất làm mất ổn định trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định có thể không đủ để tạo điều kiện thuận lợi cho việc đông tụ nhanh latec đàn hồi trong vùng phản ứng. Nói chung, đối với một latec đàn hồi nhất định, hàm lượng silic oxit thấp có thể đạt được bằng cách làm tăng sự mất ổn định của huyền phù đặc silic oxit và/hoặc giảm tỷ lệ phần trăm khối lượng của silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định.

Khi thể phân tán silic oxit được làm mất ổn định, các hạt silic oxit có xu hướng kết bông. Khi thể phân tán silic oxit được làm mất ổn định quá mức, silic oxit có thể "rời khỏi" dung dịch và trở nên không phù hợp để sử dụng theo các phương án được ưu tiên.

Khi sự mất ổn định xảy ra, các điện tích bề mặt trên silic oxit thường là không được loại bỏ hoàn toàn. Tuy nhiên, đôi khi khi hạt silic oxit, hoặc thể phân tán silic oxit được xử lý để làm mất ổn định, điểm đẳng điện (IEP) có thể là điểm giao nhau của trị số điện thế zeta âm với trị số điện thế zeta dương. Nói chung, đối

với silic oxit, diện tích toàn phần trên bề mặt của các hạt silic oxit giảm và trị số điện thế zeta giảm trong quá trình làm mất ổn định.

Đối với các tỷ lệ giữa silic oxit và cao su cao trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit, người ta có thể lựa chọn các nồng độ silic oxit cao trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định và/hoặc tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích cao giữa chất lưu silic oxit và chất lưu chất lưu latec. Sau khi huyền phù đặc silic oxit được làm mất ổn định và kết hợp ban đầu với chất lưu latec, nếu hỗn hợp này không đông tụ, thì lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai có thể được điều chỉnh, như bằng cách làm giảm lưu lượng tính theo thể tích của latec, tạo ra một cách hiệu quả tỷ lệ cao giữa silic oxit và cao su trong hợp thể đàn hồi. Trong bước điều chỉnh lưu lượng latec có mặt này, lượng latec là, hoặc sẽ là, lượng không dẫn đến sự pha loãng quá mức nồng độ của chất làm mất ổn định trong toàn bộ hỗn hợp để sao cho sản phẩm được mong muốn có thể được tạo ra trong thời gian lưu trong vùng phản ứng. Để thu được tỷ lệ mong muốn giữa silic oxit và cao su trong hợp thể đàn hồi, các phương án tùy chọn khác nhau có thể có mặt. Theo một phương án tùy chọn, mức độ làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit có thể được tăng lên, như bằng cách làm giảm trị số điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định (ví dụ, bằng cách bổ sung thêm muối và/hoặc axit). Hoặc, theo một phương án tùy chọn, nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được điều chỉnh, ví dụ, bằng cách giảm hoặc tăng nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định. Hoặc, theo một phương án tùy chọn, latec có hàm lượng cao su cao có thể được sử dụng, hoặc latec có thể được pha loãng để có hàm lượng cao su thấp, hoặc lưu lượng tương đối của latec có thể được làm tăng. Hoặc, theo một phương án tùy chọn, lưu lượng và cỡ vòi phun (trong đó chúng có thể kiểm soát hoặc ảnh hưởng tới vận tốc của (các) chất lưu) hoặc sự định hướng tương đối của hai dòng chất lưu này có thể được cải biến để rút ngắn hoặc kéo dài thời gian lưu của các chất lưu đã kết hợp trong vùng phản ứng, và/hoặc làm thay đổi lượng hoặc kiểu chảy rối ở vị trí tác động của chất lưu thứ nhất lên chất lưu thứ hai. Một hoặc hai hoặc nhiều phương án tùy chọn bất kỳ này có thể được áp dụng để điều chỉnh các thông số của quy trình và để có được tỷ lệ mong muốn giữa silic oxit và cao su trong hợp thể đàn hồi.

Lượng hoặc mức độ mất ổn định của huyền phù đặc silic oxit là một yếu tố chính để quyết định tỷ lệ giữa silic oxit và cao su có thể đạt được trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit. Chất làm mất ổn định được sử dụng để làm mất ổn định silic oxit trong huyền phù đặc có thể đóng vai trò tăng tốc sự đông tụ của các hạt latex đàn hồi khi huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định được trộn với latex đàn hồi trong vùng phản ứng. Điều được giả thuyết là mức độ đông tụ latex trong vùng phản ứng có thể phụ thuộc vào nồng độ của chất làm mất ổn định trong các chất lưu đã kết hợp. Điều đã nhận thấy là bằng cách thực hiện quy trình sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit trong các điều kiện khác nhau, có thể xác định được nồng độ giới hạn của chất làm mất ổn định có mặt trong hỗn hợp các chất lưu đã kết hợp vào lúc trộn có hiệu quả để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Một ví dụ về việc lựa chọn và điều chỉnh các điều kiện của quy trình để đạt được nồng độ giới hạn để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn, được mô tả trong các ví dụ ở dưới. Nếu nồng độ giới hạn cho việc lựa chọn nhất định và thành phần của các chất lưu, các lưu lượng tính theo thể tích, và các vận tốc không đủ hay quá mức, thì pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn nói chung sẽ không được tạo ra.

Mức độ tối thiểu làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit được thể hiện bởi trị số điện thế zeta nhỏ hơn 30mV (ví dụ, với các điện thế zeta như nằm trong khoảng từ -29,9mV đến 29,9 mV, từ -28 mV đến 20mV, từ -27mV đến 10mV, từ -27mV đến 0mV, từ -25 mV đến 0mV, từ -20mV đến 0mV, từ -15mV đến 0mV, từ -10mV đến 0mV và các khoảng tương tự). Nếu huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định trong khoảng điện thế zeta này, thì silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định có thể được đưa vào pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn khi kết hợp với latex đàn hồi.

Mặc dù có thể được mong muốn nếu làm mất ổn định latex trước khi kết hợp nó với huyền phù đặc silic oxit, trong các điều kiện tác động cắt mạnh như các điều kiện có trong khi bơm liên tục latex này vào vùng phản ứng, song khó có thể làm mất ổn định chất lưu latex này trước đó mà không xảy ra sự đông tụ sớm của latex này. Tuy nhiên, chất làm mất ổn định được dùng trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định có thể có mặt với một lượng dư để làm tăng sự mất ổn định của latex này, và/hoặc giảm bớt việc pha loãng tác nhân này khi huyền phù đặc

silic oxit đã được làm mất ổn định và chất lưu latex được kết hợp. Theo một phương án tùy chọn khác, với các nồng độ silic oxit đặc biệt cao (ví dụ, >25% khối lượng silic oxit trong huyền phù đặc silic oxit), một phần chất làm mất ổn định bổ sung có thể được bổ sung một cách tách biệt vào hỗn hợp gồm huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và latex đàn hồi trong vùng phản ứng để tăng cường sự đồng tụ của latex này.

Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, quy trình sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit được tin rằng là để tạo ra mạng kết dính thấm sâu gồm cả các hạt cao su lẫn các kết tập silic oxit trong khoảng hai giây hoặc nhanh hơn, như dưới một giây, khi hai chất lưu này kết hợp và sự chuyển đổi pha xảy ra, làm cho vật liệu rắn hoặc nửa rắn chứa các mạng này cùng với nước được bao ngoài. Sự hình thành mạng nhanh như vậy cho phép tạo ra liên tục pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Điều được giả thuyết là sự kết tụ do tác động cắt của các hạt silic oxit khi huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định đi qua cửa nạp để kết hợp với latex đàn hồi có thể là hữu ích cho việc tạo ra sự bố trí hạt đồng nhất, duy nhất trong các hỗn hợp gốc cao su và bắt giữ các hạt silic oxit trong cao su nhờ sự kết tụ khác loại giữa silic oxit và các hạt cao su. Điều cũng được giả thuyết là khi không có một mạng thâm nhập như vậy, thì sẽ không thể có được hợp thể gồm pha cao su liên tục rắn hoặc nửa rắn chứa các hạt silic oxit phân tán, ở dạng ống xoắn hoặc mẫu rắn, ví dụ, nó bao 40-95% khối lượng nước và giữ lại toàn bộ hoặc hầu hết silic oxit trong quy trình làm mất nước sau đó bao gồm việc vắt ép và xử lý bằng cơ học với năng lượng cao.

Điều được giả thuyết là sự hình thành mạng silic oxit tăng, ít nhất là một phần, do sự kết tụ hạt silic oxit do tác động cắt khi huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định đi qua vòi tăng áp (3a) với vận tốc cao qua cửa nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng (13), như được thể hiện trên Fig.1. Quy trình này được tạo điều kiện thuận lợi bằng cách làm giảm độ ổn định của silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định khi huyền phù đặc silic oxit này đã được làm mất ổn định (ví dụ, bằng cách xử lý huyền phù đặc silic oxit này bằng muối hoặc axit hoặc cả hai).

Điều được giả thuyết là quá trình chuyển đổi pha lỏng sang pha rắn của latex có thể là do nhiều yếu tố khác nhau, bao gồm sự đồng tụ do tác động cắt do

việc trộn với dòng vận tốc cao của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định, sự tương tác của bề mặt silic oxit với các thành phần latec, sự đông tụ ion hoặc hoá học do việc tiếp xúc với huyền phù đặc silic oxit chứa chất làm mất ổn định, và sự kết hợp của các yếu tố này. Để tạo ra hợp thể chứa mạng silic oxit thâm nhập sâu này và mạng cao su, tốc độ hình thành mạng cũng như tốc độ trộn sẽ được làm cân bằng. Ví dụ, đối với huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định ở mức cao với nồng độ muối cao trong huyền phù đặc này, sự kết tụ và hình thành mạng của các hạt silic oxit xảy ra một cách nhanh chóng trong các điều kiện tác động cắt mạnh. Trong trường hợp này, các lưu lượng tính theo thể tích và các vận tốc được thiết lập để sao cho latec có tốc độ đông tụ nhanh để hình thành các mạng silic oxit thâm nhập sâu/cao su. Các tốc độ hình thành này là chậm hơn không đáng kể so với các huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định.

Một quy trình được đưa ra làm ví dụ để tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit bao gồm bước cấp dòng liên tục của chất lưu chứa ít nhất là latec đàn hồi (đôi khi được gọi là chất lưu thứ hai) qua cửa nạp 11 (Fig.1(a), Fig.1(b), và/hoặc Fig.1(c)), vào vùng phản ứng 13 với lưu lượng tính theo thể tích nằm trong khoảng từ 20L/giờ đến 1900L/giờ. Phương pháp này còn bao gồm bước cấp dòng liên tục của một chất lưu khác chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định qua cửa nạp 3 (đôi khi được gọi là chất lưu thứ nhất) dưới áp suất mà có thể có được nhờ các đầu phun (trên Fig.1, ở 3a) với lưu lượng tính theo thể tích nằm trong khoảng từ 30L/giờ đến 1700L/giờ. Trạng thái đã được làm mất ổn định của thể huyền phù silic oxit và sự tác động giữa hai dòng chất lưu này (được đưa vào ở các cửa nạp 3 và 11) trong các điều kiện năng lượng cao được tạo ra bằng cách đưa vào chất lưu thứ nhất dưới dạng dòng tốc độ cao (ví dụ, nằm trong khoảng từ 6m/giây đến 250m/giây) tác động lên dòng latec có vận tốc thấp hơn (ví dụ, 0,4-11m/giây) đi vào vùng phản ứng với phương gần như vuông góc với dòng phun vận tốc cao của chất lưu thứ nhất là có hiệu quả để trộn nhuyễn vào nhau silic oxit với dòng latec, thúc đẩy sự phân bố đồng đều của silic oxit trong dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn từ cửa ra của vùng phản ứng.

Theo một phương án tùy chọn, latec đàn hồi được đưa vào, ví dụ, qua cửa nạp 11 có thể là hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều latec, như hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều latec tổng hợp. Theo một phương án tùy chọn, các thiết bị thể hiện trên các

Fig.1(a), Fig.1(b) và/hoặc Fig.1(c) có thể được cải biến để có một hoặc nhiều cửa nạp bổ sung dùng để đưa các hợp phần khác vào vùng phản ứng, như một hoặc nhiều latec bổ sung. Ví dụ, trên Fig.1(c), cửa nạp 14 có thể được sử dụng để đưa vào một latec khác ngoài việc sử dụng cửa nạp 11. Một hoặc nhiều cửa nạp bổ sung này có thể là được bố trí nối tiếp nhau, liền kề nhau hoặc theo cách thức bất kỳ miễn là vật liệu (latec) được đưa vào qua (các) cửa nạp có đủ thời gian để phân tán hoặc hợp nhất vào dòng thu được. Trong WO 2011/034587, các Fig.1, Fig.2A, và Fig.2B đưa ra các ví dụ về các cửa nạp bổ sung và các hướng của chúng có thể được làm thích ứng để sử dụng cho các phương án theo sáng chế. Như một ví dụ cụ thể, một cửa nạp có thể đưa vào dòng chứa latec cao su thiên nhiên và một cửa nạp bổ sung có thể đưa vào latec đàn hồi tổng hợp, và các dòng latec này được kết hợp với dòng thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định để thu được dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Khi nhiều cửa nạp được sử dụng để đưa vào thể đàn hồi, các lưu lượng có thể là như nhau hoặc khác nhau.

Fig.2 thể hiện một ví dụ, bằng cách sử dụng sơ đồ khối gồm các bước xử lý có thể có mặt trong quy trình tạo ra hợp thể đàn hồi. Như được thể hiện trên Fig.2, thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định (chất lưu thứ nhất) 100 được đưa vào vùng phản ứng 103 và chất lưu chứa latec đàn hồi (chất lưu thứ hai) 105 cũng được đưa vào vùng phản ứng 103. Theo một phương án tùy chọn, dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn ra khỏi vùng phản ứng 103 và có thể tùy ý đi vào vùng chờ 116 (ví dụ, thùng chứa, cùng với hoặc không cùng với việc bổ sung dung dịch muối hoặc axit để tăng cường hơn nữa sự đông tụ của cao su và sự hình thành các mạng silic oxit/cao su); và có thể tùy ý đi vào, trực tiếp, hoặc sau khi chuyển hướng vào vùng chờ 116, vùng làm mất nước 105; có thể tùy ý đi vào máy trộn/thiết bị hoá hợp liên tục 107; có thể tùy ý đi vào máy nghiền (ví dụ, máy nghiền hở, còn được gọi là máy cán trục) 109; có thể được tiến hành nghiền thêm 111 (các điều kiện giống hoặc khác với máy nghiền 109) (như năng lượng đầu vào bằng hoặc cao hơn); có thể được tiến hành trộn tùy ý bởi máy trộn 115, và/hoặc có thể được tạo hạt nhờ sử dụng máy tạo hạt 117, và sau đó tùy ý có thể được đóng bao, bằng cách sử dụng máy đóng bao 119, và có thể tùy ý có thể được nghiền vỡ bằng cách sử dụng máy trộn bổ sung 121.

Đối với silic oxit, một hoặc nhiều loại silic oxit, hoặc hỗn hợp bất kỳ của (các) silic oxit, có thể được sử dụng theo phương án bất kỳ của sáng chế. Silic oxit thích hợp để gia cường hợp thể đàn hồi này có thể là, khác biệt ở chỗ, diện tích bề mặt (BET) nằm trong khoảng từ $20\text{m}^2/\text{g}$ đến $450\text{m}^2/\text{g}$; từ $30\text{m}^2/\text{g}$ đến $450\text{m}^2/\text{g}$; từ $30\text{m}^2/\text{g}$ đến $400\text{m}^2/\text{g}$; hoặc từ $60\text{m}^2/\text{g}$ đến $250\text{m}^2/\text{g}$; và đối với các mảnh lớp xe tải nặng, diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ $60\text{m}^2/\text{g}$ đến $250\text{m}^2/\text{g}$ hoặc, ví dụ, nằm trong khoảng từ $80\text{m}^2/\text{g}$ đến $200\text{m}^2/\text{g}$. Silic oxit kết tủa có khả năng phân tán cao có thể được sử dụng làm các chất độn theo các phương pháp của sáng chế. Silic oxit kết tủa có khả năng phân tán cao ("HDS") được hiểu là để chỉ silic oxit bất kỳ có khả năng đáng kể để không kết tụ và phân tán trong mạng thể đàn hồi. Việc xác định như vậy có thể được quan sát theo cách đã biết bởi kính hiển vi điện tử hoặc quang học trên các lát cắt mỏng của hợp thể đàn hồi. Ví dụ về các loại thương phẩm HDS này bao gồm, silic oxit PerkasilÒ GT 3000GRAN của hãng WR Grace & Co, silic oxit UltrasilÒ 7000 của hãng Evonik Industries, ZeosilÒ 1165 MP và silic oxit 1115 MP của hãng Solvay S.A., silic oxit Hi-SilÒ EZ 160G của hãng PPG Industries, Inc., và silic oxit ZeopolÒ 8741 hoặc 8745 của hãng JM Huber Corporation. Các silic oxit kết tủa không HDS thông thường cũng có thể được sử dụng. Ví dụ về các loại thương phẩm thông thường của silic oxit kết tủa thông thường bao gồm, silic oxit PerkasilÒ KS 408 của hãng WR Grace & Co, silic oxit ZeosilÒ 175GR của hãng Solvay S.A., silic oxit UltrasilÒ VN3 của hãng Evonik Industries, silic oxit Hi-SilÒ 243 của hãng PPG Industries, Inc. và silic oxit HubersilÒ 161 của hãng JM Huber Corporation. Các silic oxit kết tủa kỵ nước có các chất kết hợp silan được gắn vào bề mặt cũng có thể được sử dụng. Ví dụ về các loại thương phẩm thông thường của silic oxit kết tủa kỵ nước bao gồm silic oxit AgilonÒ400, 454, hoặc 458 của hãng PPG Industries, Inc. và silic oxit Coupsil silic của hãng Evonik Industries, ví dụ, silic oxit Coupsil 6109.

Silic oxit thông thường (ví dụ, các hạt silic oxit) có hàm lượng silic oxit ít nhất là 20% khối lượng, ít nhất là 25% khối lượng, ít nhất là 30% khối lượng, ít nhất là 35% khối lượng, ít nhất là 40% khối lượng, ít nhất là 50% khối lượng, ít nhất là 60% khối lượng, ít nhất là 70% khối lượng, ít nhất là 80% khối lượng, ít nhất là 90% khối lượng, hoặc gần như là 100% khối lượng hoặc là 100% khối

lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến 100% khối lượng, tất cả đều tính theo tổng khối lượng của hạt. Silic oxit bất kỳ trong các silic oxit này có thể được tạo chức hóa học, như để có các nhóm hoá học được gắn hoặc được hấp thụ, như các nhóm hữu cơ được gắn hoặc được hấp thụ. Hỗn hợp bất kỳ của các silic oxit có thể được sử dụng. Silic oxit tạo ra huyền phù đặc silic oxit và/hoặc huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định có thể có một phần hoặc toàn bộ là silic oxit có bề mặt kỵ nước, nó có thể là silic oxit kỵ nước hoặc silic oxit trở nên có tính kỵ nước bởi việc làm cho bề mặt của silic oxit kỵ nước bằng cách xử lý (ví dụ, xử lý hóa học). Bề mặt kỵ nước này có thể được tạo ra bởi việc cải biến hóa học hạt silic oxit bằng các silan kỵ nước không có các nhóm ion, ví dụ, bis-trietoxysilylpropyltetrasulfua. Phản ứng bề mặt như vậy trên silic oxit có thể được thực hiện trong một bước xử lý riêng biệt trước khi phân tán, hoặc được thực hiện tại chỗ trong thể phân tán silic oxit. Phản ứng bề mặt này làm giảm mật độ silanol trên bề mặt silic oxit, do vậy làm giảm mật độ điện tích ion của hạt silic oxit trong huyền phù đặc này. Các hạt silic oxit đã được xử lý bề mặt thích hợp để dùng trong các thể phân tán có thể được lấy từ các nguồn cung cấp thương mại, như silic oxit Agilon® 454 và silic oxit Agilon® 400, của hãng PPG Industries. Thể phân tán silic oxit và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được tạo ra nhờ sử dụng các hạt silic oxit có mật độ silanol bề mặt thấp. Các silic oxit như vậy có thể được tạo ra thông qua quá trình khử hydroxyl ở nhiệt độ trên 150°C nhờ quy trình nung chẳng hạn.

Hơn thế, huyền phù đặc silic oxit và/hoặc huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định có thể chứa, theo một phương án tùy chọn, một lượng nhỏ (10% khối lượng hoặc ít hơn, tính theo tổng khối lượng của vật liệu hạt) của các hạt không phải silic oxit bất kỳ, như (các) muối than hoặc kẽm oxit, hoặc canxi cacbonat, hoặc các vật liệu hạt khác hữu ích trong các hỗn hợp cao su (ví dụ, 95% khối lượng silic oxit kết tủa và 5% khối lượng muối than). Loại vật liệu muối than gia cường hoặc không gia cường bất kỳ có thể được chọn để có được tính chất mong muốn trong các hỗn hợp cao su cuối.

Silic oxit có thể được phân tán trong chất lưu dạng nước theo kỹ thuật bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Thể phân tán silic oxit dạng hạt có thể được xử lý cơ học, ví dụ, để làm giảm cỡ hạt.

Việc này có thể được tiến hành trước khi hoặc trong khi hoặc sau khi làm mất ổn định thể phân tán này và có thể góp phần thứ yếu hoặc chủ yếu tới việc làm mất ổn định thể phân tán này. Việc xử lý cơ học có thể gồm hoặc bao gồm việc nghiền, xay, nghiền nhỏ, tác động mạnh, hoặc xử lý chất lưu dưới tác động cắt mạnh, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Ví dụ, huyền phù đặc silic oxit có thể được tạo ra bằng cách phân tán silic oxit trong chất lưu bởi quy trình nghiền. Quy trình nghiền như vậy làm giảm kích thước của phần lớn các kết tập silic oxit (ví dụ, trên 80% thể tích) trong chất lưu này xuống dưới 10micromét, và tốt hơn là dưới 1 micronmét, khoảng cỡ hạt thông thường của các hạt keo. Chất lưu này có thể là nước, chất lưu dạng nước, hoặc chất lưu phân cực không nước. Huyền phù đặc này, ví dụ, có thể chứa các hạt chứa silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng, tính theo khối lượng của huyền phù đặc. Kích cỡ của các hạt silic oxit có thể được xác định nhờ sử dụng kỹ thuật tán xạ ánh sáng. Huyền phù đặc như vậy khi được tạo ra trong nước nhờ sử dụng các hạt silic oxit có hàm lượng tồn dư thấp ở độ pH nằm trong khoảng 6-8, thường có trị số điện thế zeta lớn hơn hoặc bằng 30mV và cho thấy có độ ổn định tốt chống kết tụ, gel hóa, và lắng trong thùng chứa có khuấy chậm (ví dụ, tốc độ khuấy dưới 60 vòng/phút). Do các hạt silic oxit đã được nghiền mịn nội chung là bền trong nước ở độ pH khoảng 7 do điện tích âm cao trên silic oxit, nên nó chung cần phải có tác động cắt rất cao để vượt qua hàng rào năng lượng đẩy nằm giữa các hạt gây ra sự kết tập hạt.

Theo một phương pháp được lấy làm ví dụ sử dụng silic oxit, như các hạt HDS, silic oxit có thể được kết hợp với nước, và hỗn hợp thu được được cho đi qua máy nghiền keo, máy nghiền kiểu đường ống, hoặc thiết bị tương tự để tạo ra chất lưu phân tán. Sau đó, chất lưu này được chuyển vào máy làm đồng nhất mà nó sẽ làm phân tán nhuyễn vào nhau hơn chất độn trong chất mang lỏng để tạo ra huyền phù đặc. Các máy làm đồng nhất được lấy làm ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, hệ thống Microfluidizer® là thương phẩm của hãng Microfluidics International Corporation (Newton, Mass., USA). Cũng thích hợp là các máy làm đồng nhất loại MS18, MS45 và MC120, và loạt máy làm đồng nhất là thương phẩm của hãng APV Homogenizer Division of APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Mass., USA). Các máy làm đồng nhất thích hợp khác là có bán sẵn và người có

hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết rõ về các tính năng của chúng. Áp suất vận hành tối ưu cho một máy làm đồng nhất có thể phụ thuộc vào thiết bị thực tế, loại silic oxit và/hoặc hàm lượng silic oxit. Ví dụ, máy làm đồng nhất có thể được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 10psi (68,9 KPa) đến 5000psi (34450KPa) hoặc cao hơn, ví dụ, nằm trong khoảng từ 10psi (68,9 KPa) đến 1000psi (6890KPa), từ 1000psi (6890KPa) đến 1700psi (11713KPa), từ 1700psi (11713KPa) đến 2200psi (1378KPa) (15158KPa), từ 2200psi (1378KPa) (15158KPa) đến 2700psi (18603KPa), từ 2700psi (18603KPa) đến 3300psi (22737KPa), từ 3300psi (22737KPa) đến 3800psi (26182KPa), từ 3800psi (26182KPa) đến 4300psi (29627KPa), hoặc từ 4300psi (29627KPa) đến 5000psi (34450KPa). Như đã chỉ ra ở trên, thể phân tán silic oxit dạng hạt được làm mất ổn định trước khi tiến hành quy trình tạo ra hỗn hợp gốc, và thể phân tán này có thể được làm mất ổn định theo một trong những kỹ thuật được nêu trong phần mô tả, trước, trong, hoặc sau quy trình nghiền bất kỳ hoặc quy trình cơ học tương tự.

Tuỳ thuộc vào phương pháp tạo hỗn hợp gốc ướt được sử dụng, nồng độ silic oxit cao trong huyền phù đặc có thể được sử dụng để giảm bớt công việc loại bỏ nước dư hoặc chất mang khác. Đối với thể phân tán hạt silic oxit đã được làm mất ổn định, chất lưu được sử dụng có thể là nước hoặc chất lưu dạng nước khác hoặc các chất lưu khác. Đối với thể phân tán đã được làm mất ổn định này, chất độn có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 6 phần trăm khối lượng đến 35 phần trăm khối lượng, ví dụ, từ 6 phần trăm khối lượng đến 9 phần trăm khối lượng, từ 9 phần trăm khối lượng đến 12 phần trăm khối lượng, từ 12 phần trăm khối lượng đến 16 phần trăm khối lượng, từ 10 phần trăm khối lượng đến 28 phần trăm khối lượng, từ 16 phần trăm khối lượng đến 20 phần trăm khối lượng, từ 20 phần trăm khối lượng đến 24 phần trăm khối lượng, từ 24 phần trăm khối lượng đến 28 phần trăm khối lượng, hoặc từ 28 phần trăm khối lượng đến 30 phần trăm khối lượng, tính theo khối lượng của thể phân tán đã được làm mất ổn định. Đối với thể phân tán đã được làm mất ổn định này, nồng độ silic oxit cao có thể có nhiều lợi ích. Ví dụ, nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định có thể là ít nhất là 10 phần trăm khối lượng hoặc ít nhất là 15 phần trăm khối lượng, tính theo khối lượng của huyền phù đặc (ví dụ, nằm trong khoảng từ 12% khối lượng đến 35% khối lượng hoặc từ 15,1% khối lượng đến 35% khối lượng,

hoặc từ 20% khối lượng đến 35% khối lượng), chúng có thể mang lại các lợi ích như, nhưng không chỉ giới hạn ở, giảm bớt nước thải, tăng năng suất, và/hoặc làm giảm kích thước thiết bị cần thiết cho quy trình này. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ thừa nhận và biết rõ lợi ích của sáng chế là nồng độ silic oxit (tính theo phần trăm khối lượng) của huyền phù đặc silic oxit (và trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định) cần phải được phối hợp với các biến quy trình khác trong quy trình tạo ra hỗn hợp gốc ướt này để đạt được tỷ lệ mong muốn giữa silic oxit và cao su (tính theo phr) trong sản phẩm cuối.

Các chi tiết về thể phân tán silic oxit được mô tả tiếp ở dưới. Nói chung, thể phân tán có thể là vật liệu gồm nhiều pha trong đó ít nhất một trong các pha này là, bao gồm hoặc gồm pha được chia nhỏ, tùy ý với khoảng kích cỡ keo, được phân tán trong toàn bộ pha liên tục. Thể phân tán hoặc huyền phù đặc của silic oxit hoặc thể phân tán silic oxit có thể được tạo ra dưới dạng huyền phù bền của silic oxit dạng hạt trong chất lưu dạng nước, trong đó điện tích ở bề mặt của hạt ngăn ngừa sự kết tụ hạt và thể phân tán này, khác biệt bởi trị số điện thế zeta lớn hơn hoặc bằng 30mV. Trong các thể phân tán như vậy, các hạt silic oxit duy trì ở trạng thái phân tán, và/hoặc huyền phù bền không bị kết tụ và kết lắng, ví dụ, trong ít nhất là 8 giờ. Thể phân tán bền có thể là thể phân tán mà trong đó cỡ hạt không đổi được duy trì, và trong đó các hạt không bị lắng đọng hoặc tạo gel, hoặc không bị sa lắng trong một khoảng thời gian dài khi có khuấy chậm hoặc khuấy theo định kỳ, ví dụ, không lắng đọng đáng kể sau 8 giờ, hoặc 12 giờ hoặc 24 giờ, hoặc 48 giờ. Ví dụ, đối với các hạt silic oxit keo được phân tán kỹ trong chất lưu dạng nước, tính ổn định có thể nhận thấy được với độ pH nằm trong khoảng từ 8 đến 10. Ngoài ra, với việc khuấy chậm thể phân tán này, các hạt silic oxit duy trì trạng thái treo lơ lửng trong chất lưu này nhờ vào các yếu tố bao gồm điện tích bề mặt hạt, tính phân cực bề mặt hạt, độ pH, nồng độ hạt được chọn, việc xử lý bề mặt hạt, và sự kết hợp các yếu tố này. Chất lưu này có thể là hoặc bao gồm nước, hỗn hợp nước, hoặc chất lưu dễ trộn lẫn với nước hoặc chất lưu có thể trộn lẫn một phần với nước, như các rượu khác nhau, các ete, và các dung môi dễ trộn lẫn với nước có trong lượng phân tử thấp khác, tốt hơn là các nhóm hữu cơ có 1 tới 5 nguyên tử cacbon (ví dụ, etanol, metanol, propanol, etyl ete, axeton, và các chất tương tự). Như đã nêu trên, thể phân tán này, ví dụ, có thể chứa các hạt chứa silic oxit với lượng nằm trong khoảng

từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng, từ 10% khối lượng đến 28% khối lượng, từ 12% khối lượng đến 25% khối lượng, hoặc từ 15% khối lượng đến 30% khối lượng, tính theo khối lượng của thể phân tán này.

Thể phân tán bền có thể là thể phân tán dạng keo. Nói chung, thể phân tán dạng keo hoặc chất keo có thể là chất mà trong đó các hạt phân tán được treo lửng trong một chất khác. Các hạt của pha phân tán có đường kính nằm trong khoảng từ 1 nanomét đến 1000 nanomét, và thông thường nằm trong khoảng từ 100 nanomét đến 500 nanomét. Trong thể phân tán dạng keo bền, cỡ hạt, tỷ trọng, và nồng độ phải sao cho các hạt không dễ bị lắng đọng do trọng lực ra khỏi thể phân tán này một cách dễ dàng. Các chất keo có trị số điện thế zeta bằng 30mV hoặc lớn hơn nói chung được xem là hệ chất keo bền. Việc làm giảm độ ổn định hạt (ví dụ, silic oxit) trong chất keo hoặc thể phân tán do sự ổn định điện tích có thể xác định được bằng cách làm giảm trị số điện thế zeta. Cỡ hạt có thể đo được bởi phương pháp tán xạ ánh sáng.

Thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được hiểu là thể phân tán silic oxit trong một chất lưu mà trong đó việc lực đẩy giữa các hạt yếu cho phép kết cụm các hạt và hình thành gel hoặc mạng giữa các hạt khi thể phân tán này được tác động cắt một cách có hiệu quả. Trong các trường hợp nhất định, tác động cắt cơ học có thể gây ra sự mất ổn định của các thể phân tán silic oxit và làm kết cụm các hạt silic oxit. Mức độ làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit càng cao, tác động cắt cần thiết đối với các kết tụ của các hạt càng nhỏ, và tốc độ kết tụ hạt càng cao. Đối với một thể phân tán đã được làm mất ổn định, thể phân tán này có thể chứa silic oxit dạng hạt với lượng nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng (tính theo khối lượng của thể phân tán), ví dụ, nằm trong khoảng từ 8% khối lượng đến 35% khối lượng, từ 10% khối lượng đến 28% khối lượng, từ 12% khối lượng đến 25% khối lượng, từ 15% khối lượng đến 30% khối lượng. Chất lưu dạng nước trong thể phân tán hạt silic oxit đã được làm mất ổn định có thể là hoặc bao gồm nước, hỗn hợp nước, hoặc chất lưu dễ trộn lẫn với nước hoặc có thể trộn lẫn một phần với nước, như các rượu khác nhau, các ete, và các dung môi dễ trộn lẫn với nước có trọng lượng phân tử thấp khác, tốt hơn là các nhóm hữu cơ có 1 tới 5 nguyên tử cacbon (ví dụ, etanol, metanol, propanol, etyl ete, axeton, và các chất tương tự). Để tạo ra các hợp thể đàn hồi chứa silic oxit, độ

bền của các hạt silic oxit trong huyền phù đặc hoặc thể phân tán được làm giảm (tức là, được làm mất ổn định) bằng cách làm giảm hàng rào năng lượng tĩnh điện giữa các hạt bằng cách sử dụng lượng hữu hiệu của chất làm mất ổn định như axit hoặc muối hoặc cả hai trước khi huyền phù đặc này được trộn với latec. Chất làm mất ổn định có thể được chọn về khả năng của nó để làm giảm sự tương tác điện tích đẩy giữa các bề mặt hạt ngăn không cho các hạt kết tụ trong chất lưu này.

Thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được tạo ra bằng cách làm giảm độ pH của thể phân tán silic oxit tới mức gần với điểm đẳng điện của silic oxit (độ pH bằng khoảng 2 đối với các silic oxit ưa nước thông thường). Ví dụ, việc làm mất ổn định silic oxit có thể đạt được bằng cách bổ sung axit vào để làm giảm độ pH của thể phân tán silic oxit dạng hạt nằm trong khoảng từ 2 đến 4, do vậy làm giảm trị số điện thế zeta của thể phân tán tới mức thấp hơn 30mV, như khoảng thấp hơn 28mV (ví dụ, điện thế zeta có giá trị nằm trong khoảng từ 18mV đến 6mV đối với chất làm mất ổn định là axit formic). Việc bổ sung axit và/hoặc muối vào huyền phù đặc silic oxit có thể làm giảm một cách có hiệu quả độ ổn định của các hạt silic oxit được phân tán trong nước. Nồng độ mol axit hoặc muối nói chung là một yếu tố chi phối quyết định điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định. Nói chung, một lượng đủ axit hoặc muối hoặc cả hai có thể được sử dụng để làm giảm trị số điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit tới mức nhỏ hơn 30mV, như 28mV hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là 25mV hoặc nhỏ hơn, để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn.

Lượng axit được sử dụng để làm mất ổn định thể phân tán silic oxit có thể là một lượng để tạo ra trị số điện thế zeta trong thể phân tán đã được làm mất ổn định nhỏ hơn 30mV, như 28mV hoặc nhỏ hơn, hoặc 25mV hoặc nhỏ hơn. Axit này có thể gồm ít nhất một axit hữu cơ hoặc vô cơ. Axit này có thể là hoặc bao gồm axit axetic, axit formic, axit xitric, axit phosphoric, hoặc axit sulfuric, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng. Axit này có thể là hoặc bao gồm axit chứa C₁-C₄ alkyl. Axit này có thể là hoặc bao gồm axit có phân tử lượng hoặc trọng lượng phân tử trung bình khối nhỏ hơn 200, như nhỏ hơn 100MW, hoặc nhỏ hơn 75MW, hoặc nằm trong khoảng từ 25MW đến 100mW. Lượng axit có thể thay đổi và tùy thuộc vào thể phân tán silic oxit phân tán được làm mất ổn định. Lượng axit có thể là, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,8% khối lượng đến 7,5% khối lượng, ví dụ, nằm trong

khoảng từ 1,5% khối lượng đến 7,5% khối lượng hoặc lớn hơn (tính theo tổng khối lượng của chất lưu chứa thể phân tán silic oxit). Nếu axit là chất làm mất ổn định duy nhất được sử dụng, thì lượng axit có thể là lượng đủ để làm giảm độ pH của thể phân tán silic oxit ít nhất là 2 đơn vị pH, hoặc ít nhất là độ pH bằng 5 hoặc thấp hơn, hoặc khoảng độ pKa của axit hoặc các axit khi sử dụng, để làm giảm sự tương tác điện giữa các hạt.

Thể phân tán đã được làm mất ổn định này có thể được tạo ra bằng cách xử lý thể phân tán silic oxit bằng chất làm mất ổn định bao gồm một hoặc nhiều muối để làm thay đổi điện thế zeta của huyền phù đặc zeta nằm trong khoảng đã nêu trên. Muối này có thể là hoặc bao gồm ít nhất một muối kim loại (ví dụ, các kim loại nhóm 1, 2, hoặc 13). Muối này có thể là hoặc bao gồm muối canxi, muối magie, hoặc muối nhôm. Các ion trái dấu được lấy làm ví dụ bao gồm nitrat, axetat, sulfat, các ion halogen như clorua, bromua, iot, và các ion tương tự. Lượng muối có thể là, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,2% khối lượng đến 2% khối lượng hoặc lớn hơn, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5 hoặc 1% khối lượng đến 1,6 % khối lượng (tính theo khối lượng của chất lưu chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định).

Hỗn hợp gồm ít nhất một muối và/hoặc ít nhất một axit có thể được sử dụng để làm mất ổn định thể phân tán silic oxit.

Khi thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định được tạo ra với việc bổ sung nhất một muối, thì nồng độ muối trong thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể nằm trong khoảng từ 10mM đến 160mM, hoặc các lượng khác nằm trên hoặc dưới khoảng này.

Khi thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định được tạo ra với việc bổ sung ít nhất một axit, thì nồng độ axit trong thể phân tán đã được làm mất ổn định có thể nằm trong khoảng từ 200mM đến 1000mM, ví dụ, nằm trong khoảng từ 340mM đến 1000mM, hoặc các lượng khác nằm trên hoặc dưới khoảng này.

Thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có thể được tạo ra bằng cách sử dụng các hạt silic oxit đã được xử lý để chứa một lượng thích hợp các nhóm chức bề mặt mang điện tích dương để sao cho điện tích toàn phần trên bề mặt silic oxit được làm giảm đủ để làm giảm trị số điện thế zeta của thể phân tán nhỏ hơn 30mV. Điện tích toàn phần trên bề mặt silic oxit có thể là điện tích

duyệt, thay vì điện tích âm, do việc xử lý bề mặt như vậy. Nhóm chức mang điện tích dương n có thể được đưa vào bề mặt silic oxit thông qua việc gắn hóa học hoặc hấp phụ vật lý. Ví dụ, bề mặt silic oxit có thể được xử lý bằng N-trimetoxy-silylpropyl-N,N,N-trimetylamonium clorua trước hoặc sau khi tạo ra thể phân tán silic oxit. Nó cũng có thể hấp phụ chất phủ cation, như các phân tử chứa amin và các axit amin cơ bản trên bề mặt silic oxit. Điều được giả thuyết là điện tích dương trên các bề mặt của hạt hạt silic oxit có thể làm tăng sự đông tụ của latex, bao gồm các hạt cao su mang điện tích âm, nhờ quá trình đông tụ khác loại.

Đối với "chất lưu thứ hai", nó chứa ít nhất một latex đàn hồi, chất lưu này có thể chứa một hoặc nhiều latex đàn hồi. Một latex đàn hồi có thể được xem là thể phân tán dạng keo bền của cao su và có thể chứa, ví dụ, cao su với lượng nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 70% khối lượng tính theo tổng khối lượng của latex này. Cao su này có thể được phân tán trong chất lưu, như nước hoặc chất lưu dạng nước khác, chẳng hạn. Hàm lượng nước của chất lưu này (hoặc lượng nước) có thể bằng 40% khối lượng hoặc lớn hơn, như 50% khối lượng hoặc lớn hơn, hoặc 60% khối lượng hoặc lớn hơn, hoặc 70% khối lượng hoặc lớn hơn, ví dụ, nằm trong khoảng từ 40% khối lượng đến 90% khối lượng tính theo khối lượng của chất lưu chứa ít nhất một latex đàn hồi. Các latex đàn hồi thích hợp bao gồm cả các latex đàn hồi tự nhiên lẫn các latex đàn hồi tổng hợp và các hỗn hợp trộn latex. Ví dụ, latex đàn hồi có thể được tổng hợp bằng cách trùng hợp monome như styren đã được nhũ hóa bằng các chất hoạt động bề mặt. Latex này cần phải thích hợp cho quy trình tạo ra hỗn hợp gốc ướt được chọn và mục đích hoặc ứng dụng được dự định cho sản phẩm cao su cuối. Điều sẽ nằm trong khả năng của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này để lựa chọn latex thể đàn hồi thích hợp hoặc hỗn hợp trộn thích hợp của các latex để dùng trong các phương pháp và thiết bị được nêu trong bản mô tả trên cơ sở xem xét các lợi ích theo sáng chế.

Latex đàn hồi này có thể là hoặc bao gồm cao su thiên nhiên, như nhũ tương cao su thiên nhiên. Latex cao su thiên nhiên được lấy làm ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, mủ latex, latex cô đặc (được sản xuất, ví dụ, bằng cách làm bay hơi, ly tâm hoặc làm lắng), latex bột (ví dụ, dịch nổi bề mặt còn lại sau khi sản xuất latex cô đặc bằng cách ly tâm) và các hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều latex theo tỷ lệ bất kỳ. Latex cao su thiên nhiên thông thường được xử lý bằng amoniac để

bảo quản nó, và độ pH của latex đã được xử lý thông thường nằm trong khoảng từ 9 đến 11. Hàm lượng amoniac của latex cao su thiên nhiên có thể được điều chỉnh, và có thể được làm giảm, ví dụ, bằng cách sục khí ni tơ qua hoặc trong toàn bộ latex này. Thông thường, các nhà sản xuất latex tách bùn cho latex bằng cách bổ sung diamoni phosphat vào. Họ cũng có thể làm ổn định latex bằng cách bổ sung amoni laurat vào. Latex cao su thiên nhiên có thể được pha loãng tới một hàm lượng cao su khô mong muốn (DRC). Do vậy, latex mà có thể được sử dụng theo sáng chế có thể là latex đã được tách bùn. Chất bảo quản thứ cấp, là hỗn hợp gồm tetramethylthiuram disulfua và kẽm oxit (dung dịch TZ) cũng có thể được có mặt. Latex này cần phải thích hợp cho quy trình tạo ra hỗn hợp gốc ướit được chọn và mục đích hoặc ứng dụng được dự định cho sản phẩm cao su cuối. Latex này được thường được tạo ra trong một chất mang lỏng chứa nước (ví dụ, nước). Lượng chất mang lỏng chứa nước này có thể thay đổi, và ví dụ, nằm trong khoảng từ 30% khối lượng đến 90% khối lượng tính theo khối lượng của chất lưu. Nói cách khác, các latex cao su thiên nhiên như vậy có thể chứa, hoặc có thể được điều chỉnh để chứa, ví dụ, cao su với lượng nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 70% khối lượng. Việc lựa chọn latex hoặc hỗn hợp trộn latex thích hợp sẽ nằm trong khả năng của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dựa trên cơ sở xem xét các lợi ích theo án lệ và các tiêu chí lựa chọn nói chung đã biết rõ trong ngành công nghiệp này.

Latex cao su thiên nhiên cũng có thể được cải biến hóa học theo một số cách. Ví dụ, nó có thể được xử lý để cải biến hoặc khử bằng enzym các thành phần không phải cao su khác nhau, hoặc bản thân trọng lượng phân tử cao su có thể được cải biến bằng các monome khác nhau hoặc các nhóm hóa học khác như clo. Latex cao su thiên nhiên đã được epoxy hóa có thể là đặc biệt có lợi bởi vì cao su đã được epoxy hóa này được tin là có tương tác với bề mặt silic oxit (Martin, et al., Cao su Chemistry and Technology, May 2015, doi:10.5254/rct15.85940). Các phương pháp được lấy làm ví dụ để cải biến hóa học latex cao su thiên nhiên đã được mô tả trong các công bố đơn yêu cầu cấp patent Châu Âu số 1489102, 1816144, và 1834980, các công bố patent Nhật bản số 2006152211, 2006152212, 2006169483, 2006183036, 2006213878, 2006213879, 2007154089, và 2007154095, patent Anh số GB2113692, các patent Mỹ số 6,841,606 và 7,312,271, và công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2005-0148723. Các phương

pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cũng có thể được sử dụng.

Các thể đàn hồi được lấy làm ví dụ khác bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các cao su, các polyme (ví dụ, các homopolyme, các copolyme và/hoặc các terpolyme) của 1,3-butadien, styren, izopren, isobutylene, 2,3-di-alkyl-1,3-butadien, trong đó alkyl có thể là methyl, ethyl, propyl, v.v., acrylonitril, etylen, propylen và các chất tương tự. Thể đàn hồi này có thể có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g), khi được đo bằng phép đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), nằm trong khoảng từ -120°C đến 0°C . Các ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, cao su styren-butadien (SBR), cao su thiên nhiên và các dẫn xuất của nó như cao su đã được clo hóa, polybutadien, polyizopren, poly(styren-co-butadien) và các dẫn xuất đã được độn dầu của thể đàn hồi bất kỳ trong số chúng. Các hỗn hợp trộn của thể đàn hồi bất kỳ trong số các thể đàn hồi nêu trên cũng có thể được sử dụng. Latec này có thể ở trong chất mang lỏng trong nước. Các cao su tổng hợp đặc biệt thích hợp bao gồm: copolyme của styren và butadien có khoảng từ 10 phần trăm khối lượng tới khoảng 70 phần trăm khối lượng styren và khoảng từ 90 tới khoảng 30 phần trăm khối lượng butadien như copolyme gồm 19 phần styren và 81 phần butadien, copolyme gồm 30 phần styren và 70 phần butadien, copolyme gồm 43 phần styren và 57 phần butadien và copolyme gồm 50 phần styren và 50 phần butadien; các polyme và các copolyme của các dien liên hợp như polybutadien, polyizopren, polycloropren, và tương tự, và các copolyme của các dien liên hợp này có nhóm monome chứa nhóm etylen dễ trùng hợp với nó như styren, methyl styren, clostyren, acrylonitril, 2-vinyl-pyridin, 5-methyl-2-vinylpyridin, 5-ethyl-2-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin, acrylat đã được thế bằng allyl, vinyl keton, methyl isopropenyl keton, methyl vinyl hoặc là, các axit α -metylen carboxylic và các este và các amit của chúng, như axit acrylic và amit của axit dialkylacrylic. Cũng thích hợp để sử dụng theo sáng chế là các copolyme của etylen và các α olefin cao khác như propylen, 1-buten, và 1-penten. Hỗn hợp trộn của hai hoặc nhiều loại latec đàn hồi, bao gồm các hỗn hợp trộn của latec cao su tổng hợp và latec cao su thiên nhiên hoặc với hai hoặc nhiều loại cao su tổng hợp hoặc thiên nhiên, cũng có thể được sử dụng.

Các hỗn hợp cao su có thể chứa, ngoài thể đàn hồi và chất độn và chất kết hợp, các chất bổ trợ gia công, chất độn dầu, chất chống lão hoá, chất chống oxy hoá, khác nhau và/hoặc các chất phụ gia khác.

Lượng silic oxit (phần khối lượng cho 100 phần khối lượng cao su, hoặc phr) có mặt trong hợp thể đàn hồi này có thể nằm trong khoảng từ 15phr đến 180phr, từ 20phr đến 150phr, từ 25phr đến 80phr, từ 35phr đến 115phr, từ 35phr đến 100phr, từ 40phr đến 100phr, từ 40phr đến 90phr, từ 40phr đến 80phr, từ 29phr đến 175phr, từ 40phr đến 110phr, từ 50phr đến 175phr, từ 60phr đến 175phr, và các khoảng tương tự. Hợp thể đàn hồi được gia cường bằng silic oxit tùy ý có thể bao gồm một lượng nhỏ muội than để tạo màu, tính dẫn, và/hoặc độ bền UV và/hoặc cho các mục đích khác. Lượng nhỏ muội than có trong hợp thể đàn hồi này có thể nằm trong khoảng, ví dụ, từ 0,1% khối lượng đến 10% khối lượng, tính theo khối lượng của toàn bộ các hạt có mặt trong hợp thể đàn hồi này. Hạng hoặc loại muội than bất kỳ có thể được sử dụng, như các muội than lò loại dùng cho lớp gia cường hoặc bán gia cường và các muội than tương tự. Ví dụ, nếu muội than hoặc chất độn khác được bổ sung vào và cấu thành một phần của hợp thể đàn hồi, thì muội than hoặc chất độn khác này có thể được bổ sung vào, ví dụ, nhờ sử dụng khối trộn 3 đường. Một ví dụ được thể hiện trên Fig.1(c). Với phương án thực hiện như vậy, muội than hoặc chất độn khác có thể được bổ sung vào đồng thời với huyền phù đặc silic oxit để tạo ra hỗn hợp trộn của các hạt gia cường trong hợp thể đàn hồi. Muội than này có thể được phân tán trong huyền phù đặc trong nước trước khi sử dụng.

Trong phương pháp bất kỳ để sản xuất hợp thể đàn hồi, phương pháp này có thể còn bao gồm một hoặc nhiều bước sau, sau khi tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn:

một hoặc nhiều bước chờ hoặc bước hóa rắn hoặc đông tụ tiếp để phát triển tiếp tính đàn hồi;

một hoặc nhiều bước làm mất nước có thể được sử dụng để làm mất nước cho hợp thể này để tạo ra hợp thể đã làm mất nước;

một hoặc nhiều bước ép đùn;

một hoặc nhiều bước cán;

một hoặc nhiều bước nghiền để tạo ra hợp thể đã được nghiền;

một hoặc nhiều bước tạo hạt;

một hoặc nhiều bước đóng bao để tạo ra sản phẩm hoặc hỗn hợp đã được đóng bao; sản phẩm hoặc hỗn hợp đã được đóng bao có thể được phá vỡ để tạo ra hỗn hợp dạng hạt;

một hoặc nhiều bước trộn hoặc trộn lẫn để tạo ra hợp thể đã được trộn lẫn.

Như một ví dụ tiếp theo, trình tự nêu dưới đây của các bước xử lý có thể xảy ra và mỗi bước có thể được lặp lại nhiều lần (với các chế độ thiết lập giống nhau hoặc khác nhau), sau khi tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn:

- một hoặc nhiều bước chờ hoặc bước đông tụ tiếp để phát triển tiếp tính đàn hồi;
- làm mất nước hợp thể này (ví dụ, hợp thể đàn hồi có trong vùng phản ứng) để tạo ra hợp thể đã được làm mất nước;
- trộn hoặc trộn lẫn hợp thể đã được làm mất nước để tạo ra hỗn hợp đã được trộn lẫn;
- nghiền hỗn hợp đã được trộn lẫn này để tạo ra hỗn hợp đã được nghiền (ví dụ, nghiền bằng trục lăn);
- tạo hạt hoặc trộn hỗn hợp đã được nghiền này;
- tùy ý, đóng bao hỗn hợp này sau khi tạo hạt hoặc trộn để tạo ra hỗn hợp đã được đóng bao;
- tùy ý, phá vỡ hỗn hợp đã được đóng bao và trộn.

Theo phương án bất kỳ, chất kết hợp có thể được đưa vào bước bất kỳ (hoặc vào nhiều bước hoặc nhiều vị trí) miễn là chất kết hợp này có cơ hội được phân tán được phân tán trong hợp thể đàn hồi. Ví dụ, một hoặc nhiều chất kết hợp (ví dụ, chất kết hợp silan) có thể được cho phản ứng với huyền phù đặc silic oxit (ví dụ, huyền phù đặc silic oxit kết tủa) trước khi huyền phù đặc này được cấp vào vùng phản ứng tạo hỗn hợp gốc ướt. Ví dụ, quy trình được mô tả trong patent Mỹ số 8,357,733 có thể được thực hiện trong các phương pháp theo sáng chế. Một ví dụ khác là bổ sung một hoặc nhiều chất kết hợp (ví dụ, chất kết hợp silan) vào pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn sau quá trình đông tụ, ví dụ, trước và/hoặc trong bước làm mất nước hoặc làm nhuyễn nằm sau bất kỳ cùng với ưu tiên có đủ nhiệt để tăng cường phản ứng của silic oxit với chất kết hợp này. Một ví dụ khác có thể là việc bổ sung một hoặc nhiều chất kết hợp qua cửa nạp thứ ba trong vùng phản ứng

như được thể hiện trên Fig.1(c). Phương án tùy chọn này có thể được tối ưu bằng cách điều chỉnh độ pH để sao cho độ pH của huyền phù đặc silic oxit đủ cao để cho chất kết hợp phản ứng nhanh với silic oxit (ví dụ, silic oxit đã được làm mất ổn định bằng muối) trong khi được trộn với latec đàn hồi.

Ví dụ, pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn có trong khu vực hoặc vùng phản ứng có thể được vận chuyển bởi một thiết bị thích hợp (ví dụ, đai chuyên hoặc băng chuyên), vào máy ép đùn làm mất nước. Các máy ép đùn làm mất nước thích hợp là các thương phẩm đã biết có sẵn, ví dụ, của hãng French Oil Mill Machinery Co. (Piqua, Ohio, USA). Theo cách khác hoặc ngoài ra, pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn có thể được ép, ví dụ, giữa các tấm tấm kim loại, để đẩy ra ít nhất một phần của pha chất lưu trong nước cho đến khi hàm lượng nước của vật liệu này nhỏ hơn 40% khối lượng.

Nói chung, các bước xử lý sau có thể bao gồm bước ép hợp thể đàn hồi để loại bỏ khoảng 1% khối lượng tới khoảng 15% khối lượng hoặc nhiều hơn, pha chất lưu trong nước, tính theo tổng khối lượng của hợp thể đàn hồi. Máy ép đùn làm mất nước có thể làm cho hợp thể đàn hồi chứa silic oxit có hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 40% đến 95% xuống còn nằm trong khoảng từ 5% đến 60% (ví dụ, hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 5% đến 10%, từ 10% đến 20%, từ 15% đến 30%, hoặc từ 30% đến 50%) với tất cả các hàm lượng tính theo phần trăm khối lượng đều được tính theo tổng khối lượng của hợp thể này. Máy ép đùn làm mất nước có thể được sử dụng để làm giảm hàm lượng nước của hợp thể đàn hồi chứa silic oxit xuống còn khoảng 35% khối lượng hoặc các lượng khác. Hàm lượng nước tối ưu có thể thay đổi tùy theo thể đàn hồi được sử dụng, lượng, và/hoặc loại chất độn, và các thiết bị được sử dụng để làm nhuyễn sản phẩm đã được làm mất nước. Hợp thể đàn hồi này có thể được làm mất nước tới một hàm lượng nước được mong muốn, tiếp đó, sản phẩm đã được làm mất nước thu được có thể được làm nhuyễn tiếp trong khi được làm khô để có một mức độ ẩm được mong muốn (ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,5% đến 10%, chẳng hạn, nằm trong khoảng từ 0,5% đến 1%, từ 1% đến 3%, từ 3% đến 5%, hoặc từ 5% đến 10%, tốt hơn là nhỏ hơn 1% với tất cả các hàm lượng tính theo phần trăm khối lượng được tính theo tổng khối lượng của sản phẩm). Năng lượng cơ học tác động lên vật liệu này có thể cho phép cải thiện các tính chất cao su. Ví dụ, sản phẩm đã được làm mất nước có thể được xử lý bằng cơ

học bằng một hoặc nhiều máy trộn liên tục, máy trộn trong, máy ép đùn trục kép, máy ép đùn trục đơn, hoặc máy cán trục. Bước trộn tùy chọn này có thể có khả năng làm nhuyễn hỗn hợp và/hoặc tạo ra diện tích bề mặt hoặc làm lộ ra bề mặt mà có thể cho phép loại bỏ nước (ít nhất là một phần của nó) có thể có mặt trong hỗn hợp này. Các thiết bị làm nhuyễn thích hợp là đã biết và là các thương phẩm có sẵn, bao gồm, ví dụ, máy trộn Unimix Continuous Mixer và máy trộn MVX (Mixing, Venting, eX truding) của hãng Farrel Corporation of Ansonia, CT, USA, máy trộn liên tục dài của hãng Pomini, Inc., máy trộn liên tục Pomini, máy ép đùn liên động hai động cơ quay cùng chiều, máy ép đùn liên động hai động cơ quay ngược chiều, máy trộn Banbury, máy trộn Brabender, máy trộn trong kiểu liên động, máy trộn trong kiểu ngào trộn, máy ép đùn trộn lẫn liên tục, máy ép đùn nghiền hai trục của hãng Kobe Steel, Ltd., và máy trộn Kobe Continuous Mixer. Các thiết bị làm nhuyễn khác sẽ là quen thuộc đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này và có thể được sử dụng.

Khi sản phẩm đã được làm mất nước được xử lý trong một thiết bị đã định, thì thiết bị này tác động năng lượng lên vật liệu này. Mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ, song điều tin chắc là sự ma sát sinh ra trong quá trình làm nhuyễn cơ học sẽ làm nóng sản phẩm đã được làm mất nước. Một phần của nhiệt này được tiêu thụ bởi việc làm nóng và làm bay hơi hơi ẩm trong sản phẩm đã được làm mất nước. Một phần của nước cũng có thể được loại bỏ bằng cách ép vật liệu này đồng thời với việc làm nóng. Nhiệt độ cần phải đủ cao để làm bốc hơi nước một cách nhanh chóng thành hơi nước để được giải phóng vào môi trường và/hoặc được loại bỏ ra khỏi thiết bị, nhưng cũng không được quá cao để có thể dẫn đến sự lưu hoá sớm cao su. Sản phẩm đã được làm mất nước này có thể đạt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 130°C đến 180°C, như nằm trong khoảng từ 140°C đến 160°C, đặc biệt là khi chất kết hợp được bổ sung vào trước hoặc trong quá trình làm nhuyễn. Chất kết hợp này có thể có một lượng nhỏ lưu huỳnh, và nhiệt độ cần phải được duy trì ở mức đủ thấp để tránh việc cao su bị liên kết ngang trong quá trình làm nhuyễn.

Theo một phương án tùy chọn, các chất phụ gia có thể được kết hợp với sản phẩm đã được làm mất nước trong máy trộn cơ học. Đặc biệt, các chất phụ gia như chất độn (nó có thể là giống như, hoặc khác với chất độn được sử dụng trong máy

trộn; các chất độn được lấy làm ví dụ bao gồm silic oxit, muội than, và/hoặc kẽm oxit), các thể đàn hồi khác, hỗn hợp gốc khác hoặc hỗn hợp gốc bổ sung, chất chống oxy hoá, chất kết hợp, chất dẻo hoá, chất hỗ trợ gia công (ví dụ, axit stearic, nó cũng có thể được sử dụng làm chất đóng rắn, các polyme lỏng, dầu, sáp, và các chất tương tự), nhựa, chất chống cháy, dầu pha loãng, và/hoặc chất làm trơn, và hỗn hợp bất kỳ của chúng, có thể được bổ sung vào trong máy trộn cơ học. Các thể đàn hồi bổ sung có thể được kết hợp với sản phẩm đã được làm mất nước để tạo ra các hỗn hợp trộn thể đàn hồi. Các thể đàn hồi thích hợp bao gồm các thể đàn hồi bất kỳ thường được dùng ở dạng latex trong quy trình trộn được mô tả ở trên và các thể đàn hồi như EPDM không sẵn có ở dạng latex và có thể là giống như hoặc khác với thể đàn hồi trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit. Các thể đàn hồi được lấy làm ví dụ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các cao su, các polyme (ví dụ, các homopolyme, các copolyme và/hoặc các terpolyme) của 1,3-butadien, styren, izopren, isobutylen, 2,3-di-alkyl-1,3-butadien, trong đó alkyl có thể là metyl, etyl, propyl, v.v., acrylonitril, etylen, propylen, và các chất tương tự. Các phương pháp sản xuất hỗn hợp gốc đã được mô tả trong các patent Mỹ của cùng Người nộp đơn số 7,105,595, 6,365,663, và 6,075,084 và công bố đơn PCT WO2014/189826. Chất chống oxy hoá (một ví dụ của chất ức chế thoái biến) có thể là chất chống oxy hoá loại amin, chất chống oxy hoá loại phenol, chất chống oxy hoá loại imidazol, muối kim loại của carbamat, para-phenylen diamin và/hoặc dihydrotrimetylquinolin, chất chống oxy hoá quinin đã được trùng hợp, và/hoặc sáp và/hoặc chất chống oxy hoá khác thường được dùng trong các chế phẩm thể đàn hồi. Các ví dụ cụ thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenđiamin (6-PPD, ví dụ, ANTIGENE 6C, thương phẩm của hãng Sumitomo Chemical Co., Ltd. và NOCLAC 6C, thương phẩm của hãng Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), "Ozonon" 6C của hãng Seiko Chemical Co., Ltd., 1,2-dihydro-2,2,4-trimetyl quinolin đã được trùng hợp (TMQ, ví dụ, Agerite Resin D, thương phẩm của hãng R. T. Vanderbilt), 2,6-di-t-butyl-4-metylphenol (thương phẩm Vanox PC của hãng Vanderbilt Chemicals LLC), butylhydroxytoluen (BHT), và butylhydroxyanisol (BHA), và các chất tương tự. Các chất chống oxy hoá tiêu biểu khác có thể là, ví dụ, diphenyl-p-

phenylendiamin và các chất khác như, ví dụ, các chất đã được mô tả trong ấn phẩm: The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), các trang 344-346.

Một ưu điểm khác của sáng chế là phương án tùy chọn để tạo ra hợp chất cao su bao gồm việc áp dụng phương pháp theo sáng chế bằng cách tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit như được nêu trong bản mô tả. Sau đó, hợp thể đàn hồi chứa silic oxit này có thể được kết hợp với các hợp phần khác như được chỉ ra trong bản mô tả để tạo ra hợp chất cao su. Thuật ngữ “các hợp phần khác” có thể được dùng để chỉ ít nhất một chất chống oxy hoá và tốt hơn là chất chống oxy hoá này có ái lực với silic oxit thấp hơn so với chất chống oxy hoá N-(1,3-đimetylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (“6-PPD”). Một ví dụ về chất chống oxy hoá như vậy là 2,2,4-trimetyl 1-1,2 dihydroquinolin đã được trùng hợp. Nhóm chung của các chất chống oxy hoá này là có dạng quinolin hoặc dạng monophenol. Các ví dụ về thương phẩm bao gồm các hạt Ageritie Resin D của hãng by Vanderbilt hoặc Vanox PC của hãng Vanderbilt. Với một tùy chọn như vậy, tức là, (các) chất chống oxy hoá có ái lực thấp đối với silic oxit, có thể tránh được việc hấp phụ nhanh chất chống oxy hoá lên trên bề mặt silic oxit, để lại chất chống oxy hoá đủ để bảo vệ cho cao su bao quanh không bị oxy hóa. Ngoài ra, do có ít chất chống oxy hoá bị hấp phụ lên trên bề mặt silic oxit, nên silic oxit sẽ có hoạt tính phản ứng cao với chất kết hợp bất kỳ có mặt, khiến cho việc kết hợp silic oxit với cao su tốt hơn. Do đó, với loại chất chống oxy hoá này trong quy trình theo sáng chế, sự silan hoá silic oxit và/hoặc sự tạo ra cao su được gắn kết có thể được tăng cường hoặc sự ức chế chúng có thể được làm giảm hoặc tránh được.

Nói chung, nếu một chất chống oxy hoá được bổ sung vào để tạo ra hợp chất cao su, thì thứ tự bổ sung (các) chất chống oxy hoá cùng với “các hợp phần khác” bất kỳ là không quan trọng. Nhiều chất chống oxy hoá có thể được sử dụng và/hoặc một hoặc nhiều chất chống oxy hoá có thể được bổ sung ở một hoặc nhiều công đoạn của quy trình để tạo ra hợp chất cao su, bao gồm một hoặc nhiều công đoạn bất kỳ trước khi tạo ra cao su và/hoặc công đoạn hoặc bước bất kỳ được thể hiện trên Fig. 2.

Chất kết hợp có thể là hoặc bao gồm một hoặc nhiều chất kết hợp silan, một hoặc nhiều chất kết hợp zirconat, một hoặc nhiều chất kết hợp titanat, một hoặc nhiều chất kết hợp nitro, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng. Chất kết hợp này có thể

là hoặc bao gồm bis(3-trietoxysilylpropyl)tetrasulfan (ví dụ, Si 69 của hãng Evonik Industries, Struktol SCA98 của hãng Struktol Company), bis(3-trietoxysilylpropyl)disulfan (ví dụ, Si 75 và Si 266 của hãng Evonik Industries, Struktol SCA985 của hãng Struktol Company), 3-thioxyanatoxypropyl-trietoxy silan (ví dụ, Si 264 của hãng Evonik Industries), gama-mercaptopropyl-trimetoxy silan (ví dụ, VP Si 163 của hãng Evonik Industries, Struktol SCA989 của hãng Struktol Company), gama-mercaptopropyl-trietoxy silan (ví dụ, VP Si 263 của hãng Evonik Industries), zirconi đineoalkanolatodi(3-mercapto) propionato-O, N,N'-bis(2-metyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexan, S-(3-(trietoxysilyl)propyl) octanthioat (ví dụ, chất kết hợp NXT của hãng Momentive, Friendly, WV), và/hoặc chất kết hợp tương tự về mặt hoá học hoặc có cùng một hoặc nhiều nhóm hoá học. Các ví dụ cụ thể bổ sung về chất kết hợp, mang tên thương mại, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, VP Si 363 của hãng Evonik Industries. Điều cần được khẳng định là hỗn hợp bất kỳ của các thể đàn hồi, các chất phụ gia, và hỗn hợp gốc bổ sung có thể được bổ sung vào sản phẩm đã được làm mất nước, ví dụ, trong máy trộn lẫn.

Theo một phương án tùy chọn, sản phẩm đã được làm mất nước có thể được làm nhuyễn nhờ sử dụng máy trộn trong như máy trộn Banbury hoặc Brabender. Sản phẩm đã được làm mất nước có thể đầu tiên được đưa tới hàm lượng ẩm nằm trong khoảng từ 3% khối lượng đến 40% khối lượng, ví dụ, nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 20% khối lượng, hoặc từ 20% khối lượng đến 30% khối lượng. Hàm lượng ẩm này có thể đạt được bởi việc làm mất nước tới một mức độ mong muốn hoặc bởi việc làm mất nước vụn sản phẩm đã được làm mất nước tới một hàm lượng ẩm trung gian trong bước đầu tiên và sau đó làm giảm tiếp hàm lượng ẩm bằng cách làm nóng sản phẩm đã được làm mất nước này, hoặc bằng cách để bốc hơi ra khỏi sản phẩm đã được làm mất nước ở nhiệt độ trong phòng, hoặc bởi các phương pháp khác quen thuộc đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Sau đó, sản phẩm đã được làm mất nước này có thể được làm nhuyễn trong máy trộn trong cho đến khi đạt được hàm lượng ẩm hoặc năng lượng cơ học được mong muốn. Sản phẩm đã được làm mất nước có thể được làm nhuyễn cho đến khi đạt nhiệt độ đã định, để nguội, và sau đó được đưa trở lại vào máy trộn trong một hoặc nhiều lần để truyền năng lượng bổ sung cho vật liệu này. Các ví dụ về nhiệt độ bao gồm nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140°C đến 180°C, ví dụ, nằm trong khoảng từ 145°C đến 160°C,

hoặc từ 150°C đến 155°C. Sản phẩm đã được làm mất nước có thể được cán thành tấm trong máy cán trục sau mỗi lần làm nhuyễn trong máy trộn trong. Theo cách khác hoặc ngoài ra, sản phẩm đã được làm mất nước đã được làm nhuyễn trong máy trộn Banbury hoặc Brabender có thể được làm nhuyễn tiếp trong máy nghiền hở.

Theo một phương án tùy chọn, sản phẩm đã được làm nhuyễn có thể được xử lý tiếp trong máy nghiền hở. Sản phẩm đã được làm nhuyễn có thể được tháo ra khỏi thiết bị hóa hợp liên tục theo chiều dài của sản phẩm ép đùn và có thể được cắt thành các độ dài ngắn hơn trước khi đi vào máy nghiền hở. Sản phẩm đã được làm nhuyễn này tùy ý có thể được cấp vào máy nghiền hở qua băng chuyền. Băng chuyền này có thể là đai vận chuyển, ống dẫn, đường ống hoặc các phương tiện thích hợp khác để vận chuyển sản phẩm đã được làm nhuyễn này từ thiết bị hóa hợp liên tục vào máy nghiền hở. Máy nghiền hở này có thể bao gồm một cặp con lăn mà có thể tùy ý được làm nóng hoặc được làm lạnh để cải thiện sự vận hành của máy nghiền hở. Các thông số vận hành khác của máy nghiền hở có thể bao gồm khoảng cách khe hở giữa các con lăn, chiều cao gờ, tức là phần chứa vật liệu trong khe hở ở phần giữa và đầu con lăn, và tốc độ của mỗi con lăn. Tốc độ của mỗi con lăn và nhiệt độ của chất lưu được sử dụng để làm nguội mỗi con lăn có thể được kiểm soát độc lập đối với mỗi con lăn. Khoảng cách khe hở có thể nằm trong khoảng từ 3mm đến 10mm hoặc từ 6mm đến 8mm. Tốc độ cán có thể nằm trong khoảng từ 15 vòng/phút đến 70 vòng/phút và các con lăn này có thể cán hướng với nhau về phía cửa nạp của máy nghiền. độ ma sát, tỷ lệ giữa tốc độ của con lăn thu gom, ví dụ, con lăn mà trên đó sản phẩm đã được làm nhuyễn được thu gom, và tốc độ con lăn ngược, có thể nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,1. Chất lưu được sử dụng để làm nguội các con lăn có thể nằm trong khoảng từ 35°C đến 90°C, ví dụ, từ 45°C đến 60°C, từ 55°C đến 75°C, hoặc từ 70°C đến 80°C. Ngoài việc kiểm soát sự vận hành của máy nghiền hở để có được mức độ làm nhuyễn và làm khô mong muốn đối với sản phẩm đã được làm nhuyễn này, cũng mong muốn rằng sản phẩm ra khỏi máy nghiền hở phải được thu gom trên con lăn thu gom dưới dạng tấm nhẵn. Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, đã cho rằng nhiệt độ của con lăn làm nguội tạo điều kiện thuận lợi cho mục đích này. Máy nghiền hở có thể làm giảm nhiệt độ của sản phẩm đã được làm nhuyễn này tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110°C đến 140°C. Thời gian lưu của sản phẩm đã được làm nhuyễn này trong máy nghiền này có thể được quyết định một phần bởi

tốc độ con lăn, khoảng cách khe hở và mức độ làm nhuễn và làm khô mong muốn và có thể là nằm trong khoảng từ 10 phút đến 20 phút đối với vật liệu đã được làm nhuễn, ví dụ, trong máy trộn liên tục hai động cơ.

Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ thừa nhận rằng các tổ hợp khác nhau của các thiết bị có thể được sử dụng để cho phép làm nhuễn và làm khô pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn được sản xuất theo các phương án khác nhau. Tùy thuộc vào các thiết bị được sử dụng, có thể được mong muốn nếu vận hành chúng trong các điều kiện khác so với các điều kiện được mô tả ở trên để tác động lượng năng lượng khác nhau và làm khô vật liệu này. Ngoài ra, có thể được mong muốn nếu sử dụng nhiều loại thiết bị cụ thể, ví dụ, máy nghiền hở hoặc máy trộn trong, bố trí theo dãy hoặc cho sản phẩm đã được làm nhuễn đi qua một thiết bị nhất định nhiều lần. Ví dụ, sản phẩm đã được làm nhuễn này có thể được cho đi qua máy nghiền hở hai hoặc ba hoặc nhiều lần hoặc cho đi qua hai hoặc ba hoặc nhiều máy nghiền hở được bố trí theo dãy. Trong trường hợp sau, có thể được mong muốn nếu vận hành mỗi máy nghiền hở trong các điều kiện vận hành khác nhau, ví dụ, tốc độ, nhiệt độ, năng lượng đầu vào khác (ví dụ, cao hơn), v.v.. Sản phẩm đã được làm nhuễn này có thể được cho đi qua một, hai, hoặc ba máy nghiền hở sau khi được làm nhuễn trong máy trộn trong.

Hợp thể đàn hồi này có thể được sử dụng để tạo ra sản phẩm chứa thể đàn hồi hoặc cao su. Theo một phương án tùy chọn, hợp thể đàn hồi này có thể được sử dụng trong hoặc được tạo ra để sử dụng trong các bộ phận khác nhau của lốp, ví dụ, lớp xe, hoa văn lốp, mép lốp, màng lốp, và keo gắn cho lốp xe đã sửa chữa. Theo cách khác hoặc ngoài ra, hợp thể đàn hồi có thể được sử dụng cho ống cao su, chi tiết bịt kín, đệm, các sản phẩm chống rung, bánh xích, đế bánh xích cho thiết bị bánh xích như máy ủi v.v., bộ phận lắp động cơ, bộ ổn định địa chấn, thiết bị khai thác mỏ như sàng, lớp lót thiết bị khai thác mỏ, băng tải, máng lót ống khói, bạc đỡ bơm huyền phù, các bộ phận của máy bơm bùn như cánh bơm, chân van, thân van, đùm trục pit tông, thanh đẩy pit tông, cần đẩy, cánh bơm cho các ứng dụng khác nhau như bộ cánh bơm trộn huyền phù và bộ cánh bơm huyền phù, bạc đỡ máy nghiền, xyclon và hydrocyclon, các mối nối giãn nở, thiết bị ở biển như bạc đỡ cho bơm (ví dụ, bơm động cơ của máy gắn ngoài, máy bơm bùn), ống dẫn (ví dụ, ống vòi nạo vét và ống vòi của động cơ gắn ngoài), và thiết bị ở biển khác, đệm trục kín cho các ứng dụng

ngoài biển, dầu, hàng không vũ trụ, và các ứng dụng khác, trục dẫn động, lớp lót cho hệ ống ống dẫn vận chuyển, ví dụ, cát dầu và/hoặc cát dầu nặng, và các ứng dụng khác khi độ bền mài mòn và/hoặc các tính chất động lực cao được mong muốn. Hợp thể đàn hồi đã được lưu hóa có thể được sử dụng trong con lăn, cam, trục, ống, bạc lót talông cho các phương tiện, hoặc các ứng dụng khác khi độ bền mài mòn và/hoặc các tính chất động lực cao được mong muốn.

Kỹ thuật hóa hợp truyền thống có thể được sử dụng để kết hợp các chất lưu hóa và các chất phụ gia đã biết khác trong lĩnh vực kỹ thuật này, bao gồm các chất phụ gia được mô tả ở trên liên quan tới sản phẩm đã được làm mất nước, tới hợp thể đàn hồi đã được làm khô, tùy thuộc vào ứng dụng được mong muốn.

Sáng chế cũng đề cập đến hợp thể đàn hồi được tạo ra bởi một hoặc nhiều phương pháp bất kỳ được mô tả trong bản mô tả của sáng chế.

Trừ khi có quy định khác, tất cả các phần tử lệ được mô tả dưới dạng hàm lượng tính theo phần trăm đều được tính theo phần trăm khối lượng phần trăm khối lượng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được làm rõ hơn bằng các ví dụ sau đây được dùng chỉ nhằm minh họa sáng chế.

Các ví dụ silic oxit

Ví dụ silic oxit 1

Các vật liệu dưới đây được đưa vào thiết bị phản ứng bằng thép không gỉ được lắp hệ thống khuấy kiểu dẫn động và bộ gia nhiệt kiểu áo kép: (i) 660 lít nước, (ii) 11,8kg Na_2SO_4 (chất điện phân), (iii) 323 lít dung dịch nước natri silicat có tỷ lệ khối lượng $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ là 3,45:1 và tỷ trọng ở 20°C bằng 1230.

Nồng độ của SiO_2 trong cặn lắng (hoặc đáy bình) sau đó là 77g/l. Hỗn hợp này được làm nóng tới nhiệt độ 82°C và việc khuấy được duy trì. 395 lít dung dịch nước axit sulfuric loãng có tỷ trọng ở 20°C bằng 1,050 được bổ sung vào cho đến khi giá trị độ pH đạt 7,5 trong môi trường phản ứng (được đo ở nhiệt độ của nó). Nhiệt độ phản ứng là 82°C trong 15 phút đầu tiên của phản ứng; sau đó, điều chỉnh từ 82°C lên 95°C trong khoảng thời gian trên 15 phút, và được duy trì ở 95°C cho đến khi phản ứng này được hoàn thành.

Tổng cộng 77 lít dung dịch nước natri silicat thuộc loại nêu trên và 106 lít axit sulfuric, cũng thuộc loại nêu trên, tiếp đó được bổ sung cùng nhau vào môi trường phản ứng. Việc bổ sung đồng thời axit và silic oxit được tiến hành theo cách sao cho độ pH của môi trường phản ứng trong khi bổ sung chúng được duy trì không đổi ở mức 7,5 +/- 0,1. Khi toàn bộ silic oxit đã được đưa vào, việc đưa vào axit loãng được tiếp tục trong 5 phút với lưu lượng 310 l/giờ. Việc đưa vào axit bổ sung đã điều chỉnh độ pH của môi trường tới giá trị độ pH bằng 5,0. Sau tổng thời gian phản ứng được cố định ở 85 phút, bột nhão silic oxit kết tủa được tạo ra. Nó được lọc và rửa bằng máy ép lọc, sao cho bánh lọc silic oxit được thu hồi cuối cùng, có mức độ hao tổn trọng lượng do bốc cháy là 79% (do đó, tỷ lệ phần trăm của chất rắn khô là 21% khối lượng). Bánh lọc này được tạo sợi bằng tác động cơ học. Sau công đoạn làm phân rã này, bánh lọc dễ bơm được tạo ra có độ pH bằng 6,3.

Ví dụ silic oxit 2

Tổng cộng 10 lít nước tinh khiết được đưa vào thiết bị phản ứng bằng thép không gỉ loại 25 lít. Dung dịch này được làm nóng lên 80°C. Toàn bộ phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ này. Cùng với khuấy (350 vòng/phút bộ khuấy kiểu dẫn động), 80 g/l axit sulfuric được đưa vào cho đến khi độ pH đạt giá trị bằng 4.

Đưa đồng thời vào thiết bị phản ứng trong khoảng thời gian trên 35 phút: dung dịch natri silicat (có tỷ lệ khối lượng $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 3,52) có nồng độ 230g/l và với lưu lượng 76 g/phút và axit sulfuric có nồng độ 80g/l với lưu lượng được điều chỉnh để duy trì độ pH của môi trường phản ứng ở trị số bằng 4. Sau 30 phút, tốc độ khuấy được thiết lập ở 450vòng/phút.

Khi kết thúc việc bổ sung đồng thời trong 35 phút, việc đưa vào axit được dừng chùng nào mà độ pH không đạt trị số bằng 9. Sau đó, dòng silicat được dừng. Tiếp sau là quá trình làm chín trong 5 phút ở độ pH = 9. Khi kết thúc quá trình làm chín, tốc độ khuấy được thiết lập ở 350 vòng/phút. Sau đó, độ pH được thiết lập tới độ pH = 8 bằng cách đưa vào axit sulfuric. Một việc bổ sung đồng thời khác được thực hiện trong 40 phút với lưu lượng natri silicat là 76 g/phút (natri silicat giống như lần bổ sung đồng thời đầu tiên) và lưu lượng axit sulfuric có nồng độ 80g/l được điều chỉnh để duy trì độ pH của môi trường phản ứng ở trị số bằng 8.

Sau quá trình bổ sung đồng thời này, môi trường phản ứng được thiết lập tới trị số độ pH bằng 4 bằng cách bổ sung 80g/l axit sulfuric. Mỗi trường này được làm chín trong 10 phút ở độ pH = 4. Chất keo tụ FA 10 (polyoxyetylen có khối lượng mol bằng 5×10^6 g; BASF-Wyandotte Corporation) 250mL có nồng độ 1% được đưa vào ở phút thứ ba của quá trình làm chín. Huyền phù đặc được lọc và rửa trong chân không (phần chiết khô bằng 16,7%). Sau khi pha loãng (phần chiết khô bằng 13%), bánh lọc thu được được làm phân rã bằng cơ học.

Ví dụ silic oxit 3

Trong mẫu 3-1, tổng cộng 43,5m³ nước nóng được đưa vào thùng chứa và thuỷ tinh lỏng natri thương phẩm (hệ số khối lượng 3,42, tỷ trọng 1,348) được khuấy với lượng để tạo ra độ pH bằng 8,5. Trong khi duy trì nhiệt độ kết tủa ở 88°C và độ pH = 8,5, 16, 8 m³ của cùng một thuỷ tinh lỏng và axit sulfuric (96%) được đồng thời bổ sung vào trong khoảng thời gian trên 150 phút từ các cửa nạp ở các phía đối diện của thùng chứa. Hàm lượng chất rắn 100g/l được tạo ra. Sau đó, axit sulfuric khác được bổ sung vào cho đến khi đạt độ pH <5. Các chất rắn được tách ra trong các máy ép và được rửa.

Quy trình tương tự được lặp lại đối với mẫu 3-2, chỉ khác là trị số độ pH bằng 9,0 được duy trì trong mẻ kết tủa ban đầu và trong khi kết tủa. Sau 135 phút, hàm lượng chất rắn đạt được là 98 g/l trong huyền phù kết tủa này.

Quy trình tương tự được sử dụng cho mẫu 3-2 được lặp lại đối với mẫu 3-3, chỉ khác về thời gian kết tủa được rút ngắn còn 76 phút và nhiệt độ kết tủa giảm xuống 80°C. Sau khoảng thời gian này, hàm lượng chất rắn trong huyền phù kết tủa này đạt được là 100g/l.

Ví dụ silic oxit 4

Để tạo ra huyền phù đặc của silic oxit đã được xử lý trước bằng chất kết hợp, dung dịch nước của silan được tạo ra bằng cách nạp vào bình phản ứng: 4 gam isopropanol, 2,36 gam bis-(3-trimetoxysilylpropyl) disulfua (TMSPD), nó được điều chế bằng cách sử dụng quy trình của Patent Mỹ số 5,440,064 và nó hầu như không chứa sản phẩm ngưng tụ (6,0% khối lượng silic oxit để nạp sau), và 0,7 gam axit axetic. Sau đó, hỗn hợp này được khuấy mạnh ở nhiệt độ trong phòng trong khi 96

gam nước được bổ sung vào chậm. Sau đó, hỗn hợp này được khuấy trong 15 phút nữa cho đến khi dung dịch này trở nên trong.

Trong một bình phản ứng riêng biệt được lắp máy khuấy, 196 gam bánh lọc silic oxit được tạo ra theo Ví dụ silic oxit 1 (20% chất rắn cùng với phần còn lại là nước) và 331 gam nước được nạp. Sau đó, hỗn hợp này được khuấy trong 15 phút để đảm bảo bánh lọc này được làm phân tán một cách hoàn toàn. Sau đó, dung dịch silan trong nước được bổ sung vào và được khuấy trong 30 phút nữa. Bằng cách sử dụng dung dịch 25% NaOH, độ pH của hỗn hợp được tăng lên 7,5. Sau đó, hỗn hợp này được đun nóng tới khoảng 70°C trong 4 giờ trong khi trộn liên tục. Sản phẩm này được lọc và vật liệu silic oxit đã được silan hoá chứa khoảng 20% khối lượng chất rắn, và khoảng 80% môi trường nước, được thu hồi.

Ví dụ silic oxit 5

Để tạo ra dung dịch keo silic oxit chứa khoảng 2% khối lượng silic oxit, nhựa trao đổi ion (Lewatit Monoplus 108; Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, Germany) được hoạt hóa trong cột bằng cách rửa giải nó bằng H_2SO_4 cho đến khi độ pH của dung môi rửa giải nhỏ hơn 2. Sau đó, nó được trung hoà bằng cách cho nước đã khử ion đi qua nhựa này cho đến khi độ dẫn ion của dung môi rửa giải bằng 5 $\mu S/cm$.

Trong bình phản ứng loại 2L được lắp máy khuấy và bộ phận làm mát, 1L nhựa trao đổi ion ướt và 225g nước đã khử ion được làm lạnh xuống 6°C và được khuấy mạnh. Sau đó, 550g dung dịch thuỷ tinh lỏng natri có 4,875% khối lượng SiO_2 được điều chế bằng cách pha loãng dung dịch thuỷ tinh lỏng natri (kiềm silicat 37/38 của hãng Woellner GmbH, Ludwigshafen, Germany) bằng nước đã khử ion. Dung dịch này được bổ sung vào bình phản ứng nhờ bơm nhu động với tốc độ bổ sung 23mL/phút. Nhiệt độ được duy trì dưới 12°C. Khi việc bổ sung thuỷ tinh lỏng natri được hoàn thành, hỗn hợp này được khuấy trong 15 phút ở dưới 12°C. Pha lỏng được lắng gạn, ra khỏi nhựa và cho đi qua phụ Buchner qua thiết bị lọc (Whatmann, 0,7 μm). Dung dịch keo này được thu gom trong chai rửa loại 5L và được đặc tả. Tổng cộng 744,5g dung dịch keo silic oxit có hàm lượng chất rắn là 2,21% khối lượng (tỷ trọng ở 20°C = 1,0116kg/L, độ pH = 3,2) được tạo ra.

Hàm lượng SiO_2 được điều chỉnh tới 1,94% khối lượng bằng nước đã khử ion và dung dịch keo thu được được sử dụng ngay lập tức để phủ muội than.

Đối với bước phủ, 25,0g bột muội than (loại N115 ASTM; I_2 No = 147 mg/g; Cabot Corporation, Boston, MA) được làm phân tán trong 1250g nước đã khử ion bằng cách trộn cát với 25000 vòng/phút trong 5 phút để tạo ra thể phân tán chứa 2% khối lượng muội than. Thể phân tán thu được được chuyển vào bình phản ứng bằng thủy tinh có áo bọc (2L) được lắp bộ điều nhiệt và máy khuấy. Nhiệt độ và độ pH được kiểm soát. Bột khuấy và huyền phù đặc này được làm nóng lên 80°C .

Để thu được tỷ lệ SiO_2/CB cuối bằng 0,35 trong mẻ liệu, 451,9g dung dịch keo silic oxit (1,94% SiO_2 , tỷ trọng ở 20°C = 1,0099 kg/L) được bổ sung vào nhờ bơm nhu động với tốc độ bổ sung 15 g/phút. Độ pH được kiểm soát và thể phân tán được khuấy trong 5 phút ở 80°C . Sau đó, muội than đã phủ này được tách ra khỏi pha lỏng bằng cách lọc chân không. Phần dịch lọc này có đặc điểm: độ pH = 4,1, tỷ trọng ở 20°C : 998,6kg/L; 0,1% khối lượng SiO_2 , và độ dẫn: $48,5\mu\text{S}/\text{cm}$.

Để loại bỏ silic oxit tồn dư bất kỳ, sản phẩm rắn được phân tán lại trong nước đã khử ion (80°C) và được lọc cho đến khi độ dẫn của nước rửa tương đương với độ dẫn của nước đã khử ion. Tổng cộng 168,8g bánh lọc rắn được tạo ra, gồm 19,7% SiO_2 và muội than và khoảng 80% nước. (Hàm lượng silic oxit được xác định bằng cách đốt thành tro muội than đã phủ trong lò buồng chín trong 5 giờ ở 600°C). Tỷ lệ SiO_2/CB trong sản phẩm xác định được là 0,35 và sản phẩm này có chứa 25% khối lượng silic oxit tính theo tổng khối lượng của sản phẩm.

Các bánh lọc ướt thu được từ các ví dụ silic oxit 1-5 được điều chỉnh bằng nước để có mức chất rắn nằm trong khoảng 10-25% silic oxit, và tạo huyền phù đặc lại bằng máy khuấy cơ học. Tùy ý, huyền phù đặc silic oxit thu được được nghiền để tạo sôi huyền phù đặc này, làm giảm sự kết tụ hạt silic oxit, kiểm soát sự phân bố cỡ hạt silic oxit, và/hoặc làm giảm độ nhớt của huyền phù đặc silic oxit. Tại thời điểm này, vật liệu silic oxit có thể được bơm ở dạng huyền phù đặc lỏng. Việc nghiền hoặc xử lý cơ học tiếp theo bất kỳ đối với huyền phù đặc silic oxit này có thể được tiến hành bằng cách làm thích ứng kỹ thuật được mô tả ở dưới trong các ví dụ hỗn hợp gốc đối với huyền phù đặc silic oxit chưa từng được làm khô được tạo ra theo các ví dụ silic oxit 1-5, ở trên. Tương tự, huyền phù đặc silic oxit

chưa từng được làm khô được tạo ra theo các ví dụ silic oxit 1-5 có thể được điều chỉnh tới các hàm lượng chất rắn, nồng độ ion, độ pH, và độ mất ổn định đã định bởi kỹ thuật được mô tả ở dưới trong các ví dụ hỗn hợp gốc. Silic oxit kết tủa đã tạo huyền phù lại được bơm vào vùng phản ứng của thiết bị phản ứng liên tục, như được mô tả trong phần mô tả và các hình vẽ. Các quy trình được mô tả trong các ví dụ hỗn hợp gốc ở dưới (như ví dụ 4, chẳng hạn) được sử dụng để tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit bao gồm các hạt silic oxit chưa từng được làm khô. Do các hạt silic oxit đã được nhấn sâu bởi các phân tử cao su trong latec trước khi làm khô, sự nén chặt hạt và mức tạo liên kết silic oxit-silic oxit có thể được giảm mạnh hoặc làm cho gần như không đáng kể so với quy trình tạo ra hỗn hợp gốc ướt sử dụng các vật liệu tạo silic oxit khô. Các quy trình được mô tả trong phần mô tả dùng silic oxit chưa từng được làm khô tạo ra các hợp thể đàn hồi chứa silic oxit có mức độ phân tán silic oxit rất tốt cả về mức độ phân tán vi mô lẫn mức độ phân tán vĩ mô. Mức độ phân tán silic oxit rất tốt dẫn đến việc cải thiện các tính chất bào mòn, ăn mòn và các tính chất cơ học khác sau khi hoá hợp và lưu hoá hợp thể đàn hồi chứa silic oxit.

Các ví dụ hỗn hợp gốc

Trong các ví dụ này, "mủ latec" là mủ latec (Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia) có hàm lượng cao su khô khoảng 30% khối lượng. "Latec cô đặc" là latec cô đặc (loại amoniac cao, của hãng Muhibbah Lateks Sdn Bhd, Malaysia, hoặc của hãng Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio) được pha loãng khoảng 50% đến hàm lượng cao su khô khoảng 30% khối lượng bằng cách sử dụng nước tinh khiết hoặc nước có amoniac với lượng nằm trong khoảng từ 0,6% khối lượng đến 0,7% khối lượng. Trừ khi có quy định khác trong các ví dụ hỗn hợp gốc ở dưới, "silic oxit" là silic oxit kết tủa ZEOSILÒ Z1165 MP của hãng Solvay USA Inc., Cranbury, NJ (formerly Rhodia). Tuy nhiên, đối với mỗi ví dụ hỗn hợp gốc ở dưới, huyền phù đặc silic oxit chưa từng được làm khô được điều chế bởi các phương pháp của các ví dụ silic oxit 1-5 như được mô tả ở trên có thể được điều chỉnh theo các thông số, và được thế cho, chất lưu thứ nhất của ví dụ hỗn hợp gốc như vậy với hiệu quả tương đương.

Phân tích nhiệt trọng

Hàm lượng silic oxit thực tế được xác định bởi phép phân tích nhiệt trọng (TGA) theo phương pháp ISO 6231.

Hàm lượng nước của sản phẩm

Cắt vật liệu thử nghiệm thành mẫu có kích thước cỡ milimét và nạp vào cân bằng hơi ẩm (ví dụ, Model MB35 và Model MB45; Ohaus Corporation, Parsippany NJ) để đo. Đo hàm lượng nước ở 130°C trong từ 20 phút đến 30 phút cho đến khi mẫu thử nghiệm đạt khối lượng không đổi.

Điện thế zeta của huyền phù đặc

Trong các ví dụ này, điện thế zeta của huyền phù đặc vật liệu dạng hạt được đo bằng cách sử dụng ZetaProbe Analyzer™ của Colloidal Dynamics, LLC, Ponte Vedra Beach, Florida USA. Với kỹ thuật điện thanh đa tần, ZetaProbe đo điện thế zeta trực tiếp ở nồng độ hạt ở mức cao tới 60% thể tích. Trước tiên, thiết bị được định chuẩn bằng cách sử dụng chất lưu định chuẩn KSiW của hãng Colloidal Dynamics (2,5mS/cm). Tiếp theo, đặt 40g mẫu vào trong cốc Teflon 30mL (Part #A80031) kèm thanh khuấy và đặt cốc này lên đế đang khuấy (Part #A80051) với tốc độ khuấy 250 vòng/phút. Việc đo được thực hiện bằng cách sử dụng đầu dò nhúng 173 theo chế độ một điểm với loạt 5 điểm ở nhiệt độ môi trường (khoảng 25°C). Phân tích dữ liệu bằng cách sử dụng phần mềm ZP phiên bản 2.14c Polar™ của hãng Colloidal Dynamics. Các trị số điện thế zeta có thể là âm hoặc dương phụ thuộc vào cực điện tích trên hạt. “Trị số” của điện thế zeta dùng để chỉ trị số tuyệt đối (ví dụ, trị số tuyệt đối zeta là -35mV có độ lớn cao hơn so với trị số điện thế zeta -20mV). Trị số điện thế zeta phản ánh mức độ đẩy tĩnh điện giữa các hạt mang điện tích tương tự trong thể phân tán. Trị số điện thế zeta càng cao, thì càng hạt càng ổn định hơn trong thể phân tán. Việc đo điện thế zeta được thực hiện trên huyền phù đặc silic oxit dạng hạt được tạo ra như được mô tả dưới đây.

Cân khối lượng silic oxit khô và tổ hợp với nước đã được khử ion bằng cách sử dụng đồ chứa loại 5 gallon (18,93L) và máy trộn dùng trong phòng thí nghiệm có lực cắt cao cùng bộ khuấy có nắp bảo vệ (Silverion Model AX3, Silverion Machines, Inc., East Longmeadow, MA; vận hành ở từ 5200 đến 5400 vòng/phút

trong khoảng từ 30 phút đến 45 phút). Sau khi silic oxit được phân tán hỗn độn trong nước và có thể bơm được, huyền phù đặc silic oxit được chuyển nhờ bơm nhu động (hệ thống điều khiển và dẫn động Masterflex 7592-20, đầu bơm 77601-10 bằng cách sử dụng ống I/P 73; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) vào trong vòng trộn có máy trộn roto-stato tác động cắt mạnh trực tiếp (Silverson Model 150LB nằm sau bơm nhu động, vận hành ở 60Hz) trong bể vận hành (bình có cổ đáy cong loại 30 gallon (113,56L)) và được nghiền để phá vỡ hơn nữa khối kết tụ silic oxit và vẫn giữ lại hạt silic oxit bất kỳ. Tiếp theo, tạo tuần hoàn huyền phù trong bể vận hành với 2L/phút bằng cách sử dụng cùng một bơm nhu động qua vòng trộn trong thời gian đủ để quay vòng ít nhất từ 5 đến 7 lần tổng thể tích huyền phù (>45 phút) để đảm bảo các khối kết tụ silic oxit bất kỳ được nghiền và được phân phối một cách chính xác. Máy trộn đỉnh (Ika Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) có cánh neo cắt thấp quay khoảng 60 vòng/phút được sử dụng trong bể vận hành để ngăn không cho tạo gel hoặc lắng đọng hạt silic oxit. Axit (axit formic hoặc axit axetic, loại chất phản ứng của hãng Sigma Aldrich, St. Louis, MO) hoặc muối (canxi nitrat, canxi clorua, canxi axetat hoặc nhôm sulfat, loại chất phản ứng của hãng Sigma Aldrich, St. Louis, MO) được bổ sung vào huyền phù đặc này trong bể vận hành sau khi nghiền. Lượng silic oxit trong huyền phù đặc và loại và nồng độ axit hoặc muối được thể hiện trong các ví dụ thực hiện sáng chế cụ thể dưới đây.

Quy trình ví dụ A

Như được thể hiện trong các ví dụ dưới đây, phương pháp được thực hiện sử dụng Quy trình ví dụ A. Trong quy trình A, silic oxit kết tủa khô và nước (nước máy được lọc để loại bỏ vật chất dạng hạt) được đo và được kết hợp và tiếp đó được nghiền trong máy nghiền roto-stato để tạo ra huyền phù đặc silic oxit và huyền phù đặc silic oxit này còn được nghiền trong bể nạp bằng cách sử dụng cánh khuấy và máy nghiền roto-stato khác. Tiếp theo, huyền phù đặc silic oxit được chuyển vào bể vận hành được trang bị hai dụng cụ khuấy. Huyền phù đặc silic oxit được tuần hoàn lại từ bể vận hành qua dụng cụ tạo đồng nhất và quay trở lại bể vận hành. Dung dịch chứa axit (axit formic hoặc axit axetic, loại dùng trong công nghiệp của hãng Kong Long Huat Chemicals, Malaysia) hoặc muối (canxi nitrat,

loại dùng trong công nghiệp của hãng Mey Chern Chemicals, Malaysia) sau đó được bơm vào bể vận hành. Duy trì huyền phù đặc này ở dạng được phân tán thông qua việc khuấy và, tùy ý, nhờ vòng tuần hoàn trong bể vận hành. Sau khoảng thời gian thích hợp, nạp huyền phù đặc silic oxit vào vùng phản ứng giới hạn (13), như vùng được thể hiện trên Fig.1a, nhờ dụng cụ tạo đồng nhất. Nồng độ của silic oxit trong huyền phù đặc và nồng độ axit hoặc canxi nitrat được thể hiện trong các ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

Latec được bơm bằng bơm nhu động (ở áp suất nhỏ hơn khoảng 40psi (275,6KPa)) qua cửa nạp thứ hai (11) vào vùng phản ứng (13). Điều chỉnh lưu lượng latec nằm trong khoảng từ 300 đến 1600kg latec/giờ để đạt được năng suất mong muốn và silic oxit trong sản phẩm thu được. Huyền phù đặc đã được làm đồng nhất này chứa axit hoặc muối hoặc hỗn hợp của axit và muối, được bơm dưới áp suất từ dụng cụ tạo đồng nhất vào vòi phun (đường kính trong (ID) nằm trong khoảng từ 0,060" đến 0,130" (0,15-0,33cm)) (3a), được thể hiện bởi cửa nạp thứ nhất (3) được thể hiện trên Fig.1(a), sao cho huyền phù được đưa ở tia tốc độ cao vào trong vùng phản ứng. Khi tiếp xúc với latec trong vùng phản ứng, dòng huyền phù đặc silic oxit có vận tốc nằm trong khoảng từ 25m/giây đến 120m/giây cuốn dòng latec với tốc độ nằm trong khoảng từ 1m/giây đến 11m/giây. Trong các ví dụ theo các phương án của sáng chế, sự tác động của huyền phù đặc silic oxit lên latec làm trộn nhuyễn vào nhau hạt silic oxit với hạt cao su chứa latec và cao su được đông tụ, chuyển hoá huyền phù đặc silic oxit và latec thành vật liệu chứa pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn chứa từ 40 đến 95% khối lượng nước, tính theo tổng khối lượng của vật liệu này, được ngâm trong vật liệu này. Việc điều chỉnh được thực hiện đối với lưu lượng huyền phù đặc silic oxit (từ 500 đến 1800kg/giờ) hoặc lưu lượng latec (từ 300 đến 1800kg/giờ) hoặc cả hai, để cải biến tỷ lệ giữa silic oxit và cao su (ví dụ, từ 15 đến 180phr silic oxit) trong sản phẩm cuối cùng và để đạt được năng suất mong muốn. Tốc độ sản xuất này (tính theo vật liệu khô) nằm trong khoảng từ 200 đến 800kg/giờ. Hàm lượng silic oxit cụ thể (theo phân tích TGA) trong cao su sau khi làm mất nước và làm khô vật liệu được liệt kê trong các ví dụ dưới đây.

Quy trình làm mất nước A

Vật liệu được tháo ra khỏi vùng phản ứng ở áp suất môi trường với lưu lượng nằm trong khoảng từ 200 đến 800kg/giờ (khối lượng khô) vào máy ép đùn làm mất nước (The French Oil Machinery Company, Piqua, OH). Máy ép đùn (đường kính 8,5 in) được trang bị tấm khuôn với các cấu hình nút lỗ khuôn khác nhau được vận hành ở tốc độ roto thường nằm trong khoảng từ 90 đến 123 vòng/phút, áp suất tâm khuôn nằm trong khoảng từ 400 đến 1300psi và công suất nằm trong khoảng từ 80kW đến 125kW. Trong máy ép đùn này, cao su chứa silic oxit được ép và nước được vắt ép ra khỏi cao su chứa silic oxit được phun qua trống có rãnh của máy ép đùn. Sản phẩm đã được làm mất nước này thường chứa khoảng từ 15 đến 60% khối lượng nước thu được ở cửa xả của máy ép đùn.

Quy trình làm khô và làm nguội A

Sản phẩm đã được làm mất nước này được nhỏ giọt vào máy hóa hợp liên tục (Farrel Continuous Mixer (FCM), Farrel Corporation, Ansonia, CT; với #7 và 15 roto) ở đó nó được làm khô, được nghiền và được trộn với từ 1 đến 2phr chất chống oxy hoá (ví dụ, 6PPD của hãng Flexsys, St. Louis, MO) và tùy ý, chất kết hợp silan (ví dụ, silan NXT, của hãng Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8% khối lượng silan tính theo khối lượng silic oxit). Nhiệt độ của áo nước FCM được thiết lập ở 100°C và nhiệt độ FCM ở miệng lỗ ra nằm trong khoảng từ 140°C đến 180°C. Hàm lượng hơi ẩm của hợp thể đàn hồi được nghiền và đã được làm mất nước thoát ra khỏi FCM nằm trong khoảng từ 1% khối lượng đến 5% khối lượng. Sản phẩm này còn được nghiền và làm nguội tiếp trên máy nghiền hở. Tấm cao su của hợp thể đàn hồi được cắt trực tiếp từ máy nghiền hở, được cuộn và được làm nguội trong không khí.

Quy trình ví dụ B

Khi được chỉ định trong các ví dụ dưới đây, phương pháp làm ví dụ được thực hiện dùng quy trình ví dụ B. Trong quy trình B, cân khối lượng silic oxit khô và được kết hợp với nước đã được khử ion bằng cách sử dụng bình loại 5 gallon (18,93L) và máy trộn phòng thí nghiệm cắt cao với dụng cụ khuấy được đẩy nắp (Silverion Model AX3, Silverion Machines, Inc., East Longmeadow, MA; vận hành ở tốc độ nằm trong khoảng từ 5200 vòng/phút đến 5400 vòng/phút trong từ

30 đến 45 phút). Sau khi silic oxit được phân tán hỗn độn vào nước và có khả năng bơm được, huyền phù đặc silic oxit được chuyển nhờ bơm nhu động (hệ thống điều khiển dẫn động Masterflex 7592-20, đầu bơm 77601-10 sử dụng ống I/P 73; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) vào vòng trộn có máy trộn roto-stato tác động cắt mạnh đồng trục (Silverson Model 150LB nằm sau bơm nhu động, vận hành ở 60Hz) trong bể vận hành (bình có cổ đáy cong loại 30 galon (113,56L)) và được nghiền để phá vỡ tiếp khối kết tụ silic oxit và hạt còn lại bất kỳ. Huyền phù đặc trong bể vận hành sau đó được tuần hoà ở 2L/phút thông qua vòng trộn trong thời gian đủ để quay vòng ít nhất từ 5 đến 7 lần tổng thể tích huyền phù đặc (>45 phút) để đảm bảo các khối kết tụ silic oxit bất kỳ được nghiền và được phân tán một cách hoàn toàn. Máy trộn đỉnh (Ika Eurostar power control visc-P7; IKA-Works, Inc., Wilmington, NC) có cánh tác động cắt nhẹ quay ở khoảng 60 vòng/phút được sử dụng trong bể vận hành để tránh tạo gel hoặc lắng đọng hạt silic oxit. Axit (axit formic hoặc axit axetic, loại chất phản ứng của hãng Sigma Aldrich, St. Louis, MO) hoặc muối (canxi nitrat, canxi clorua, canxi axetat hoặc muối nhôm sulfat, loại chất phản ứng của hãng Sigma Aldrich, St. Louis, MO) được bổ sung vào huyền phù đặc trong bể vận hành sau khi nghiền. Lượng silic oxit trong huyền phù đặc này và loại và nồng độ của axit và muối được thể hiện trong Bảng 4 đối với các ví dụ cụ thể dưới đây.

Latec được bơm bằng cách sử dụng bơm nhu động (hệ thống điều khiển dẫn động Masterflex 7592-20, đầu bơm 77601-10 sử dụng ống I/P 73; Cole-Palmer, Vernon Hills, IL) qua cửa nạp thứ hai (11) và vào vùng phản ứng (13) có kết cấu tương tự với kết cấu kết cấu được thể hiện trên Fig.1(b). Lưu lượng latec được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 25kg/giờ đến 250kg/giờ để cải biến tỷ lệ giữa silic oxit và cao su của hợp thể đàn hồi.

Khi silic oxit được phân tán kỹ trong nước, bơm huyền phù đặc từ bể vận hành nhờ bơm định lượng kiểu màng (LEWA-Nikkiso America, Inc., Holliston, MA) qua bộ giảm chấn xung (để làm giảm sự dao động áp suất do tác động của màng ngăn) vào vùng phản ứng hoặc bể vận hành qua bộ nối vòng tuần hoàn "T". Hướng của huyền phù đặc này được điều khiển bởi hai van cầu dẫn động bằng khí, một van dẫn hướng huyền phù đặc vào vùng phản ứng và van còn lại dẫn hướng huyền phù đặc vào bể vận hành. Khi sẵn để trộn huyền phù đặc silic oxit với latec,

đường ống nạp của nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng được tăng áp đến khoảng từ 100psi đến 150psi (689-1033 KPa) bằng cách đóng cả hai van. Van hình cầu này dẫn hướng huyền phù vào vùng phản ứng tiếp theo được mở và huyền phù đặc silic oxit tăng áp được nạp vào vòi phun (đường kính trong nằm trong khoảng từ 0,020’’ đến 0,070’’ (0,5-17cm)) (3a) được thể hiện trên Fig.1(b), ở áp suất ban đầu nằm trong khoảng từ 100psi đến 150psi (689-1033 KPa), sao cho huyền phù được đưa dưới dạng dòng vận tốc cao vào vùng phản ứng. Khi tiếp xúc với latec trong vùng phản ứng, dòng huyền phù đặc silic oxit chảy ở vận tốc nằm trong khoảng từ 15m/giây đến 80m/giây cuốn theo latec chảy với tốc độ nằm trong khoảng từ 0,4m/giây đến 5m/giây. Trong các ví dụ theo các phương án của sáng chế, sự tác động của huyền phù đặc silic oxit lên latec làm trộn nhuyễn vào nhau hạt silic oxit với hạt cao su chứa latec và cao su được kết tụ, chuyển hoá huyền phù đặc silic oxit và latec thành hợp thể đàn hồi chứa hạt silic oxit và từ 40% khối lượng đến 95% khối lượng nước được bẫy trong pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Việc điều chỉnh được thực hiện đối với lưu lượng huyền phù đặc silic oxit (từ 40kg/giờ đến 80kg/giờ) hoặc lưu lượng latec (từ 25kg latec/giờ đến 300kg latec/giờ) hoặc cả hai, để cải biến tỷ lệ giữa silic oxit và cao su (ví dụ, từ 15phr đến 180phr silic oxit) trong sản phẩm thu được và đạt được năng suất liên tục mong muốn (từ 30kg/giờ đến 200kg/giờ tính theo vật liệu khô). Tỷ lệ cụ thể giữa silic oxit và cao su (phr) sau khi làm mất nước và làm khô được liệt kê trong các ví dụ dưới đây.

Quy trình làm mất nước B

Vật liệu tháo ra khỏi vùng phản ứng được thu hồi và được kẹp giữa hai tấm nhôm bên trong khuôn kẹp. Tiếp theo, “bánh kẹp” được chèn vào giữa hai tấm ép của máy ép thủy lực. Với áp lực 2500psi (3445KPa) tác động lên các tấm ép bằng nhôm này, nước bị bẫy trong sản phẩm cao su được vắt ép ra. Nếu cần, vật liệu đã được vắt ép này được cuộn gập thành mẫu nhỏ hơn và quy trình vắt ép được lặp lại bằng cách sử dụng máy ép thủy lực cho đến khi hàm lượng nước của sản phẩm cao su thấp hơn 40% khối lượng.

Quy trình làm khô và làm nguội B

Đặt sản phẩm đã được làm mất nước này vào trong máy trộn Brabender (300cc) để làm khô và làm nhuyễn để tạo ra hợp thể đàn hồi đã được làm mất nước đã được làm nhuyễn. Vật liệu đã được làm mất nước thỏa đáng được nạp vào máy trộn để phủ đầy các roto. Nhiệt độ ban đầu của máy trộn được thiết lập ở 100°C và tốc độ của roto thường là ở 60 vòng/phút. Nước còn lại trong sản phẩm đã được làm mất nước này được chuyển hoá thành hơi nước và được làm bay hơi ra khỏi máy trộn trong quy trình trộn. Do vật liệu trong máy trộn bị nở nhờ việc làm bay hơi, nên vật liệu tràn đầy bất kỳ được loại bỏ nếu cần. Một trong hai hoặc cả hai chất hợp silan (silan NXT, của hãng Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY; 8% khối lượng silan tính theo khối lượng silic oxit) và/hoặc chất chống oxy hoá (6-PPD, N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenđiamin, Flexsys, St. Louis, MO) tùy ý được bổ sung vào máy trộn khi nhiệt độ của máy trộn cao hơn 140°C. Khi nhiệt độ của máy trộn đạt đến 160°C, vật liệu bên trong máy trộn được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 160°C đến 170°C bằng cách làm thay đổi tốc độ của roto trong 2 phút trước khi vật liệu này được thải hết. Tiếp theo, hợp thể đàn hồi đã được làm mất nước được nghiền này được đưa vào xử lý trên máy nghiền hở. Hàm lượng hơi ẩm của vật liệu thoát ra khỏi máy nghiền này thường thấp hơn 2% khối lượng.

Tạo ra hợp chất cao su

Hợp thể đàn hồi được làm khô thu được bởi bất kỳ trong số các quy trình được nêu trên được hóa hợp theo công thức trong Bảng A và quy trình được nêu trong Bảng B. Đối với hợp thể đàn hồi silic oxit trong đó silan hoặc chất chống oxy hoá được bổ sung vào trong quá trình làm khô, chế phẩm cuối như được xác định trong Bảng A. Lượng chất kết hợp silan và/hoặc chất chống oxy hoá được bổ sung vào trong quá trình tạo hỗn hợp được điều chỉnh một cách tương ứng.

Bảng A

Thành phần	phr
NR trong hợp thể	100
Silic oxit trong hợp thể	S
6PPD* (chất chống oxy hoá)	2,0
Silan (silan NXT **)	0,08 x (phr silic oxit)
ZnO	4
Axit stearic	2
DPG***	1,5
Cure Rite [®] BBTS****	1,5
Lưu huỳnh	1,5

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

**hoạt chất chính: S-(3-(triethoxysilyl)propyl)octanthioat (Momentive, Friendly, WV)

*** DiphenylGuanidine (Akrochem, Akron, OH)

****N-tert-Butylbenzothiazol-2-sulphenamit (Emerald Performance Materials, Cuyahoga Falls, OH)

NR = cao su thiên nhiên

S = như đã nêu

Bảng B

	Time (min)	Vận hành
Giai đoạn 1		Máy trộn Brabender (300cm ³), hệ số điền đầy 65%, 60 vòng/phút 100° C
	0	Bổ sung hợp thể cao su-silic oxit
	1	Bổ sung chất kết hợp silan, nếu cần
		Giữ trong 2 phút bắt đầu ở 150°C
	2	Đảo và bổ sung 6PPD và trộn trong 1 phút nữa ở 150°C
	3	Đảo
		Kết xuất, 160 °C
		Đi qua máy cán trục 6x
Giai đoạn 2		Máy trộn Brabender (300 cm ³), hệ số điền đầy 63%, 60 vòng/phút 100° C
	0	Bổ sung hợp chất giai đoạn 1
	1	Bổ sung kẽm oxit và axit stearic
	2	Đảo
	4	Kết xuất, 150 °C
		Đi qua máy cán trục 6x
Giai đoạn 3		Máy trộn Brabender (300 cm ³), hệ số điền đầy 63%, 60 vòng/phút 100° C
	0	Bổ sung hợp chất giai đoạn 2, lưu huỳnh và các chất xúc tiến
	0,5	Đảo
	1	Kết xuất
		Cán trong một phút với dải thích hợp. Lấy ra và thực hiện 6 trục đầu ra. Xuất tấm với chiều dày yêu cầu

Quá trình lưu hoá được tiến hành trong máy ép nhiệt ở 150° C trong khoảng thời gian được xác định bởi lưu biến kế cao su thông thường (tức là, T90 + 10% của T90, trong đó T90 là khoảng thời gian để đạt mức lưu hoá 90%).

Các tính chất của cao su/silic oxit

Các tính chất chịu kéo của các mẫu đã lưu hoá (T300 và T100, độ giãn dài khi đứt, độ bền kéo) được đo theo tiêu chuẩn ASTM D-412. Tang delta 60° được xác định bằng cách quét ứng biến dạng động khi xoắn trong khoảng 0,01% và 60% ở tần số 10Hz và 60° C. Tan $d_{\max}$ được lấy theo giá trị tối đa của tan d 60 trong khoảng kéo căng này.

Ví dụ 1

Huyền phù đặc silic oxit có 27,8% khối lượng silic oxit Zeosil® 1165 được tạo ra như đã nêu trên đối với phương pháp thử nghiệm Slurry Zeta Potential. Sau đó, huyền phù đặc này được pha loãng bằng cách sử dụng nước đã khử ion hoặc quá dịch nổi bên trên từ quá trình siêu ly tâm huyền phù đặc 27,8% khối lượng để tạo ra dãy huyền phù đặc silic oxit với các nồng độ silic oxit khác nhau. Điện thế zeta của các huyền phù đặc silic oxit khác nhau được đo để thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ của silic oxit trong huyền phù đặc và điện thế zeta của huyền phù đặc này. Điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit, như được thể hiện trong bảng 1, dường như phụ thuộc vào nồng độ silic oxit khi huyền phù đặc silic oxit được tạo ra bằng cách sử dụng nước đã khử ion. Tuy nhiên, như được thể hiện trong bảng 2, khi huyền phù đặc này được pha loãng bằng cách sử dụng dịch nổi trên bề mặt thu được từ quá trình siêu ly tâm huyền phù đặc 27,8% khối lượng, điện thế zeta vẫn giữ không đổi ở các nồng độ silic oxit khác nhau.

Bảng 1

Điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit được tạo ra bằng cách sử dụng nước đã khử ion

Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (khối lượng/khối lượng)	6%	10%	15%	20%	22%	25%
Điện thế zeta (mV)	-46,4	-42,7	-39,6	-36,2	-34,7	-32,3
Độ pH	5,19	5,04	4,92	4,86	4,83	4,77

Bảng 2

Điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit được tạo ra bằng cách pha loãng huyền phù đặc silic oxit 27,8% khối lượng bằng cách sử dụng dịch nổi trên bề mặt của huyền phù đặc silic oxit 27,8% khối lượng.

Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (khối lượng/khối lượng)	6%	22%
Điện thế zeta (mV)	-31,5	-31,4
Độ pH	4,86	4,79

Kết quả này chứng tỏ rằng sự gia tăng về trị số điện thế zeta khi huyền phù đặc silic oxit được pha loãng bằng nước đã khử ion chủ yếu là do sự giảm nồng độ ion của huyền phù đặc. Các ion trong huyền phù đặc silic oxit được tin là từ các muối tồn dư có mặt trong silic oxit từ quy trình sản xuất hạt silic oxit. Trị số điện thế zeta cao của huyền phù đặc silic oxit (toàn bộ đều trên 30mV) đã chứng tỏ rằng silic oxit có độ ổn định tĩnh điện cao trong huyền phù đặc này.

Ví dụ 2

Mức độ ảnh hưởng của việc bổ sung muối hoặc axit với các nồng độ khác nhau vào huyền phù đặc silic oxit tới điện thế zeta của huyền phù đặc được nêu trong bảng 3. Huyền phù đặc được tạo ra trong nước đã khử ion bằng phương pháp thử nghiệm SlurryZeta Potential được mô tả ở trên. Các dữ liệu được tóm tắt trong bảng 3 minh họa sự phụ thuộc của điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit và huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định vào nồng độ silic oxit, nồng độ muối, và nồng độ axit. Việc bổ sung muối hoặc axit vào huyền phù đặc silic oxit làm giảm trị số điện thế zeta, do đó làm giảm độ ổn định của huyền phù đặc silic

oxit. Như được thể hiện trong bảng 3, điện thế zeta phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ của muối hoặc axit trong huyền phù đặc hoặc huyền phù đặc đã được làm mất ổn định, và không phụ thuộc vào nồng độ silic oxit.

Bảng 3

Điện thế zeta của huyền phù đặc và đã được làm mất ổn định chứa silic oxit ở các nồng độ huyền phù đặc, các nồng độ muối, và các nồng độ axit khác nhau.

Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	[CaCl ₂] (mM)	[axit axetic] (mM)	[axit formic] (mM)	Zeta (mV)	Độ 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

Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	[CaCl ₂] (mM)	[axit axetic] (mM)	[axit formic] (mM)	Zeta (mV)	Độ pH
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 = không xác định

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3 minh họa sự phụ thuộc của điện thế zeta của huyền phù đặc silic oxit và huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định vào nồng độ axit axetic nồng độ và nồng độ silic oxit. Dữ liệu này cho thấy rằng trị số điện thế zeta phụ thuộc nhiều vào nồng độ axit hơn so với nồng độ silic oxit. Mỗi quan hệ tương tự giữa điện thế zeta và nồng độ axit và nồng độ silic oxit được nhận thấy đối với axit formic. Với một nồng độ nhất định, axit formic làm giảm trị số điện thế zeta nhiều hơn so với axit axetic. Như được thể hiện trong bảng 3, sự kết hợp giữa axit formic và canxi clorua có hiệu quả làm giảm trị số điện thế zeta. Các kết quả trong bảng 3 cho thấy rằng độ ổn định của các hạt silic oxit trong huyền phù đặc có thể được làm giảm một cách có hiệu quả nhờ việc bổ sung các chất làm mất ổn định, như axit hoặc muối hoặc hỗn hợp của axit và muối. Các kết quả tương tự đã được nhận thấy đối với canxi nitrat và canxi axetat.

Ví dụ 3

Trong ví dụ này, vai trò làm mất ổn định thể phân tán gồm các hạt silic oxit trước khi cho tiếp xúc thể phân tán silic oxit với latec đàn hồi được minh họa. Cụ thể, bốn thử nghiệm được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị trộn (c) trên Fig.1,

có ba cửa nạp (3, 11, 14) dùng để đưa tối đa ba chất lưu vào vùng phản ứng được giới hạn (13), sao cho một chất lưu tác động lên các chất lưu còn lại với góc 90 độ dưới dạng dòng tốc độ cao với vận tốc nằm trong khoảng từ 15 m/giây đến 80m/giây (Xem Fig.1(c)). Trong ba trong bốn thử nghiệm này, silic oxit được nghiền như nêu trên trong quy trình B và axit axetic tùy ý được bổ sung vào như nêu trong các ví dụ 3-A tới 3-D, ở dưới. Sau đó, huyền phù đặc hoặc huyền phù đặc đã được làm mất ổn định này được tăng áp tới áp suất nằm trong khoảng từ 100psi đến 150psi (689-1033 KPa) và được cấp vào vùng phản ứng được giới hạn qua cửa nạp (3) với lưu lượng tính theo thể tích 60 lít trên giờ (L/giờ) để sao cho huyền phù đặc hoặc huyền phù đặc đã được làm mất ổn định được đưa vào dưới dạng dòng tốc độ cao với lưu lượng 80m/giây vào vùng phản ứng. Đồng thời, cao su thiên nhiên latec cô đặc (latec 60CX12021, hàm lượng cao su khô 31%, của hãng Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio, được pha loãng bằng nước đã khử ion) được đưa vào cửa nạp thứ hai (11) nhờ bơm nhu động với lưu lượng tính theo thể tích là 106 L/giờ và vận tốc là 1,8m/giây. Các vận tốc này được chọn và các lưu lượng được điều chỉnh để thu được sản phẩm hợp thể đàn hồi chứa 50phr (số phần trên một trăm phần khối lượng của cao su khô) silic oxit. Huyền phù đặc silic oxit hoặc huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và latec được trộn bằng cách kết hợp dòng latec vận tốc thấp và dòng vận tốc cao của huyền phù đặc silic oxit hoặc huyền phù đặc đã được làm mất ổn định thông qua việc cuốn theo dòng latec trong dòng huyền phù đặc silic oxit hoặc huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định ở vị trí tác động. Năng suất (tính theo vật liệu khô) được đặt ở mức 50kg/giờ. Tỷ lệ giữa silic oxit và cao su thực tế trong hợp thể cao su được sản xuất bởi quy trình này được liệt kê trong các ví dụ ở dưới. TGA được thực hiện sau khi làm khô theo phương pháp của quy trình B.

Ví dụ 3-A

Chất lưu thứ nhất: Thể phân trong nước đã được làm mất ổn định có 25% khối lượng silic oxit cùng với 6,2% khối lượng (hoặc 1,18M) axit axetic được tạo ra như được mô tả trong quy trình B nêu trên. Việc điện thế zeta của huyền phù đặc đã được làm mất ổn định là -14 mV, chứng tỏ rằng huyền phù đặc đã được làm

mất ổn định một cách đáng kể bởi axit. Huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định này được bơm liên tục dưới áp suất vào cửa nạp thứ nhất (3).

Chất lưu thứ hai: Latec đàn hồi được cung cấp vào vùng phản ứng qua cửa nạp thứ hai (11).

Chất lưu thứ nhất tác động lên chất lưu thứ hai trong vùng phản ứng.

Kết quả: Quá trình chuyển hoá từ pha lỏng sang pha rắn xảy ra trong vùng phản ứng khi huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và latec được trộn nhuỷên vào nhau bởi việc cuốn dòng latec vận tốc thấp vào dòng vận tốc cao của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định. Trong quy trình cuốn này, silic oxit được phân bố kỹ vào latec và hỗn hợp này được đông tụ thành pha rắn chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 70% khối lượng đến 85% khối lượng. Do đó, dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn ở dạng xoắn hoặc que được tạo ra ở cửa ra của vùng phản ứng (15). Hợp thể này đàn hồi và có thể kéo giãn tới 130% chiều dài ban đầu mà không đứt. Phép phân tích TGA trên sản phẩm đã được làm khô cho thấy hợp thể đàn hồi này chứa 58phr silic oxit.

Ví dụ 3-B

Chất lưu thứ nhất: Thể phân trong nước đã được làm mất ổn định có 25% khối lượng silic oxit cùng với 6,2% khối lượng axit axetic được tạo ra theo quy trình B nêu trên. Việc điện thế zeta của huyền phù đặc là -14 mV, chứng tỏ rằng huyền phù đặc đã được làm mất ổn định một cách đáng kể bởi axit. Huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định này được bơm liên tục dưới áp suất vào cửa nạp thứ nhất (3).

Chất lưu thứ hai: Latec đàn hồi được cung cấp vào vùng phản ứng qua cửa nạp thứ hai (11).

Chất lưu thứ ba: nước đã khử ion cũng được phun vào vùng phản ứng qua cửa nạp thứ ba (14) với lưu lượng tính theo thể tích 60L/giờ và vận tốc 1,0m/giây.

Ba chất lưu này gặp và tác động lên nhau trong vùng phản ứng.

Kết quả: Quá trình chuyển hoá từ pha lỏng sang pha rắn xảy ra trong vùng phản ứng và pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn ở dạng xoắn hoặc que được tạo ra từ cửa ra của vùng phản ứng. Một lượng đáng kể chất lưu đục chứa silic oxit và/hoặc latec ra khỏi cửa ra (7) cùng với pha cao su liên tục chứa

silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn. Pha cao su liên tục chứa silic oxit này contained khoảng 70% khối lượng đến 75% khối lượng nước tính theo khối lượng của hợp thể. Phép phân tích TGA trên sản phẩm đã được làm khô cho thấy rằng hợp thể đàn hồi này chứa 44phr silic oxit. Do vậy, việc bổ sung nước qua cửa nạp thứ ba có tác động bất lợi cho quy trình này, tạo ra sản phẩm có hàm lượng silic oxit thấp (44phr khác hẳn với 58phr ở ví dụ 3-A) và sản phẩm phế thải đáng kể.

Ví dụ 3-C

Chất lưu thứ nhất: Dung dịch nước axit axetic 10% khối lượng không có silic oxit được tạo ra. Liệu cấp liên tục của chất lưu axit được bơm bằng bơm nhu động với lưu lượng tính theo thể tích 60L/giờ qua cửa nạp thứ ba (14) vào vùng phản ứng ở vận tốc 1,0m/giây lúc đi vào vùng phản ứng.

Chất lưu thứ hai: Latec đàn hồi được cung cấp vào vùng phản ứng qua cửa nạp thứ hai (11) bằng bơm nhu động ở vận tốc 1,8 m/giây và lưu lượng tính theo thể tích 106 L/giờ.

Hai chất lưu này gặp và tác động lẫn nhau trong vùng phản ứng.

Kết quả: Pha cao su dính dạng xoắn được tạo ra. Phép phân tích TGA trên sản phẩm đã được làm khô cho thấy pha cao su rắn này không chứa silic oxit.

Ví dụ 3-D

Chất lưu thứ nhất: Thể phân tán trong nước có 25% khối lượng silic oxit mà không có axit axetic được tạo ra theo quy trình B nêu trên. Huyền phù đặc silic oxit được bơm liên tục dưới áp suất vào cửa nạp thứ nhất (3) với lưu lượng tính theo thể tích 60L/giờ và ở vận tốc 80m/giây lúc đi vào vùng phản ứng. Việc điện thế zeta của huyền phù đặc là -32mV, cho thấy rằng silic oxit được phân tán một cách ổn định trong huyền phù đặc này. Do vậy, trong ví dụ 3-D này, huyền phù đặc silic oxit không được làm mất ổn định bởi việc bổ sung axit vào huyền phù đặc trước khi tác động chất lưu latec.

Chất lưu thứ hai: Latec đàn hồi được cung cấp vào vùng phản ứng qua cửa nạp thứ hai (11) bằng bơm nhu động ở vận tốc 1,8 m/giây và lưu lượng tính theo thể tích 106 L/giờ.

Chất lưu thứ ba: Sau giai đoạn ban đầu của dòng liên tục của các chất lưu thứ nhất và thứ hai, dung dịch nước axit axetic 10% khối lượng được phun qua cửa nạp thứ ba (14) vào vùng phản ứng với lưu lượng tính theo thể tích được tăng từ 0L/giờ lên 60L/giờ và vận tốc được tăng từ 0m/giây lên 1,0m/giây. Cả ba chất lỏng lưu này tác động lẫn nhau và được trộn trong vùng phản ứng.

Kết quả: Vào lúc đầu, trước khi phun axit, không có pha cao su liên tục chứa silic oxit nào được tạo ra và duy nhất một chất lỏng đục thoát ra khỏi vùng phản ứng (15). Sau khi phun axit vào vùng phản ứng (13), pha cao su liên tục dạng xoắn chứa silic oxit nửa rắn được bắt đầu tạo ra khi dòng axit axetic qua cửa nạp thứ ba được tăng 0L/giờ lên 60L/giờ. Việc các vật liệu thoát ra khỏi cửa ra vẫn còn chứa một lượng đáng kể chất lỏng đục, chứng tỏ một lượng đáng kể chất thải. Phép phân tích TGA đối với sản phẩm đã được làm khô cho thấy rằng pha cao su liên tục chứa silic oxit đã được tạo ra trong thử nghiệm này chỉ chứa 25phr silic oxit. Dựa trên cơ sở các điều kiện sản xuất được chọn và lượng silic oxit được sử dụng, nếu silic oxit đã được hợp nhất một cách đáng kể vào trong pha cao su chứa silic oxit như ở ví dụ 3-A, thì silic oxit này có thể tạo ra pha cao su chứa silic oxit chứa nhiều hơn 50phr silic oxit.

Các thử nghiệm này cho thấy rằng huyền phù đặc silic oxit phải được làm mất ổn định trước khi bắt đầu tác động với latec đàn hồi để có được pha cao su liên tục chứa silic oxit mong muốn. Ví dụ 3-A đã chứng tỏ khả năng bắt giữ hiệu quả silic oxit trong pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn, trong khi ví dụ 3-D minh họa một quy trình so sánh sử dụng huyền phù đặc silic oxit ban đầu ổn định và cho thấy hiệu quả kém hơn một nửa so với ví dụ 3-A sử dụng huyền phù đặc silic oxit ban đầu đã được làm mất ổn định. Việc thấy có một chất lỏng đục thoát ra khỏi vị cửa thoát của vùng phản ứng chứng tỏ việc trộn không thỏa đáng silic oxit với latec và một tỷ lệ thấp silic oxit bị bắt giữ trong pha cao su liên tục. Điều được giả thuyết là trong các quy trình so sánh 3B và 3D, sự mất ổn định của các chất lưu trong khi trộn là không đủ. Các kết quả cũng cho thấy rằng sự bắt giữ silic oxit kém xảy ra khi chất lưu bổ sung được bổ sung vào trong khi chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai đang được trộn với nhau, và các điều kiện xử lý như vậy sẽ dẫn đến sinh ra lượng phế thải không được mong muốn.

Ví dụ 4

Trong các ví dụ này, quy trình theo các phương án khác nhau của sáng chế được thực hiện trong thiết bị được thể hiện trên Fig.1 ((a) hoặc (b)) trong các điều kiện khác nhau như được mô tả trong bảng 4, sử dụng quy trình A hoặc quy trình B nêu trên. Các điều kiện vận hành được chọn để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn với các tỷ lệ giữa silic oxit và cao su được nêu trong bảng 4.

Bảng 4

Ví dụ	Quy trình A/B	Nồng độ silic oxit ^a trong Huyền phù đặc (% khối lượng)	Loại latex	Hàm lượng cao su trong latex (DRC) (% khối lượng)	% khối lượng NH ₃ của latex (% khối lượng)	Muối loại	Nồng độ muối trong Huyền phù đặc (% khối lượng)	Điện thế (Est.) ^b (mV)
4-1	A	20	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1,0	-12,2
4-2	B	25	Đặc	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,75	-13,9
4-3	B	25	Mù	33	0,60	N/A	0,00	-10,5
4-4	A	18,5	Đặc	31	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,75	-14,1
4-5	A	18,5	Đặc	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,39	-18,4
4-6	B	20	Đặc	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	1	-1,8
4-7	A	20,0	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1	-12,2
4-8	A	10,0	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	0,5	-17,1
4-9	A	10,0	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	0,5	-17,1
4-10	A	20,0	Mù	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1	-12,2
4-11	A	20,0	Mù	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1	-12,2
4-12	A	20,0	Mù	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1,3	-10,6
4-13	A	10,0	Mù	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	0,65	-15,4
4-14	A	10,0	Mù	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	0,65	-15,4
4-15	A	20,0	Đặc	31,9	0,53	N/A	0	-15,1
4-16	A	10,0	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	0,55	-6,6
4-17	A	20,0	Mù	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
4-18	A	20,0	Mù	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
4-19	A	20,0	Mù	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
4-20	A	20,0	Mù	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
4-21	A	20,0	Mù	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
4-22	A	16,0	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1	-1,8
4-23	B	25	Đặc	31	0,27	CaCl ₂	0,60	-12,8
4-24	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0	-10,6
4-25	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0	-10,4

Ví dụ	Quy trình A/B	Nồng độ silic oxit ^a trong Huyền phù đặc (% khối lượng)	Loại latec	Hàm lượng cao su trong latec (DRC) (% khối lượng)	% khối lượng NH ₃ của latec (% khối lượng)	Muối loại	Nồng độ muối trong Huyền phù đặc (% khối lượng)	Điện thế (Est.) ^b (mV)
4-26	A	19,6	Mủ	32,8	0,66	Ca(NO ₃) ₂	0,90	-12,9
4-27	A	19,6	Mủ	32,8	0,66	Ca(NO ₃) ₂	0,90	-12,9
4-28	B	25	Đặc	30,5	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,75	-13,9
4-29	B	25	Mủ	33,0	0,60	N/A	0,00	-9,8
4-30	B	25	Đặc	31,0	0,27	CaCl ₂	1,50	-6,9
4-31	B	25	Mủ	33,0	0,60	N/A	0,00	-7,7
4-32	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0,00	-10,6
4-33	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0,00	-10,4
4-34	B	25	Đặc	31,0	0,27	CaCl ₂	1,00	-9,5
4-35	A	18,5	Đặc	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,22	-22,0
4-36	B	25	Đặc	31	0,60	N/A	0,00	-13,7
4-37	B	25	Đặc	31,0	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,52	-12,8
4-38	A	15,0	Mủ	32,8	0,66	N/A	0,00	-11,3
4-39	A	16,5	Đặc	30,6	0,68	N/A	0,00	-16,5
4-40	B	25	Đặc	30,9	0,30	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,04	-5,0
4-41	B	15	Đặc	30,5	0,27	N/A	0,00	-20,0
4-42	B	25	Đặc	30,5	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,59	-3,0
4-43	B	25	Đặc	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	1,00	-12,1

N/A = không áp dụng

a. Các ví dụ 4-6 và 4-22 sử dụng silic oxit Agilon 454 (silic oxit kết tủa được xử lý bằng chất kết hợp silan, của hãng PPG Industries Inc.). Các ví dụ 4-24 và 4-32 sử dụng silic oxit Zeosil® 175GR (silic oxit kết tủa thông thường, của hãng Solvay S.A.). Các ví dụ 4-25 và 4-33 sử dụng silic oxit Zeosil® Premium 200MP (HDS có diện tích bề mặt lớn bằng 200m²/g, của hãng Solvay S.A.). Ví dụ 4-41 sử dụng silic oxit Hi-Sil® 243LD (của hãng PPG Industries Inc, và Ví dụ 4-42 sử dụng silic oxit Agilon 400 (của hãng PPG Industries Inc). Tất cả các ví dụ còn lại sử dụng silic oxit kết tủa ZEOSIL® Z1165 MP. Ví dụ 4-38 chứa 1,5% khối lượng (tính theo tổng khối lượng huyền phù đặc) muối than N134 (Cabot Corporation) trong huyền phù đặc silic oxit.

b. Trị số điện thế zeta được ước tính bằng cách nội suy các đường cong thực nghiệm điện thế zeta phụ thuộc vào nồng độ của muối hoặc axit của huyền phù đặc chứa cùng một loại silic oxit.

Bảng 4 (tiếp)

Ví dụ	Loại axit	% khối lượng axit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Tỷ lệ mol Axit/NH ₃	Vận tốc với phun nạp ^c (m/giây)	Nồng độ silic oxit thực tế (phr)	Lưu lượng huyền phù đặc ^d (L/giờ)	Lưu lượng latex ^d (L/giờ)	Tỷ lệ sòng huyền phù đặc so với latex (thể tích/thể tích)
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	Formic	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	Axetic	4,70	4,01	75	25,4	828	593	1,40
4-16	Axetic	2,35	3,21	78	18,1	950	403	2,36
4-17	Axetic	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14
4-18	Axetic	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43
4-19	Axetic	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14
4-20	Axetic	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86
4-21	Axetic	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	Formic	2,5	2,93	6475	60	5160	81	0,74
4-25	Formic	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	Formic	3,2	1,45	21	97	60	97	0,62

Ví dụ	Loại axit	% khối lượng axit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Tỷ lệ mol Axit/NH ₃	Vận tốc vòi phun nạp ^c (m/giây)	Nồng độ silic oxit thực tế (phr)	Lưu lượng huyền phù đặc ^d (L/giờ)	Lưu lượng latex ^d (L/giờ)	Tỷ lệ sòng huyền phù đặc-so với latex (thể tích/thể tích)
4-30	N/A	0	0	19	138	60	43	1,38
4-31	Formic	7,1	1,45	29	27	60	214	0,28
4-32	Formic	2,5	4,19	75	ND	60	57	1,06
4-33	Formic	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	axetic	6,2	1,82	64	58	60	114	0,53
4-37	formic	0,9	1,47	29	ND	60	57	1,06
4-38	formic	2,0	1,59	41	44	800	626	1,28
4-39	axetic	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	axetic	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 = không xác định, N/A= không áp dụng.

c. Vận tốc vòi phun nạp là vận tốc của huyền phù đặc silic oxit khi nó đi qua vòi phun (3a) ở cửa nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng (13) trước khi tiếp xúc với lactec.

d. Các lưu lượng huyền phù đặc và latex là các lưu lượng tính theo thể tích theo L/giờ lần lượt của huyền phù đặc silic oxit và chất lưu latex, khi chúng được phân phối vào vùng phản ứng.

Trong toàn bộ các ví dụ trừ các ví dụ 4-13 và 4-14, các điều kiện vận hành được chọn để thu được pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn ở dạng hình trụ thô. Sản phẩm này có chứa một lượng lớn nước, có tính đàn hồi và dễ nén, và đẩy nước và giữ lại lượng chất rắn khi ép bằng tay. Vật liệu rắn này có thể kéo giãn được, ví dụ, vật liệu của ví dụ 4-17 có thể kéo giãn hoặc kéo dài tới 130-150% chiều dài ban đầu của nó, mà không đứt. Các hạt silic oxit được quan sát là có sự phân bố đồng nhất trong khắp pha cao su liên tục và sản phẩm này hầu như không chứa các hạt silic oxit tự do và các hạt silic oxit lớn, cả hai loại này đều nằm trên

các bề mặt ngoài và bề mặt trong. Trong một số ví dụ (4-13 và 4-14), các điều kiện vận hành được chọn để thu được sản phẩm dạng nửa rắn có độ đặc giống như bột nhão, bao gồm pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn. Các hạt silic oxit được quan sát, bằng mắt thường, là được bẫy nằm trong, và được phân bố đồng nhất khắp, pha cao su. Vật liệu dạng bán rắn đẩy nước và giữ lại phần chất rắn sau khi xử lý tiếp trong một hoặc nhiều công đoạn tiếp sau được chọn để phát triển vật liệu dạng bột nhão thành pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn. Để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn, không chỉ silic oxit cần phải được làm mất ổn định (ví dụ, bởi việc xử lý trước bằng các axit và/hoặc các muối), mà các lưu lượng tính theo thể tích của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định so với latec cũng cần phải được điều chỉnh để không chỉ đạt được tỷ lệ mong muốn giữa silic oxit và cao su (phr) trong hợp thể đàn hồi, mà còn cả để làm cân bằng mức độ mất ổn định của huyền phù đặc với tốc trộn huyền phù đặc và latex và tốc độ đông tụ của các hạt cao su latec. Bằng cách điều chỉnh như vậy, khi huyền phù đặc silic oxit bị cuốn theo latec, phân bố đều các hạt silic oxit vào cao su, cao su trong latec trở thành một pha liên tục dạng rắn hoặc nửa rắn, toàn bộ quá trình xảy ra dưới một giây sau khi kết hợp các chất lỏng trong thể tích được giới hạn của vùng phản ứng. Do vậy, quy trình này đã tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit duy nhất nhờ nước tác động chất lưu liên tục được thực hiện với vận tốc thỏa đáng, thể tích và nồng độ chất rắn của chất lưu được chọn và volumes, và các lưu lượng của chất lưu được điều chỉnh để phân bố một cách đồng nhất và nhuyễn silic oxit dạng hạt mịn trong latec và, đồng thời với sự phân bố như vậy, xảy ra quá trình chuyển hoá từ pha lỏng sang pha rắn của cao su.

Ví dụ so sánh 5

Trong các ví dụ so sánh này, cùng các bước chính và thiết bị như được mô tả trong Ví dụ 4 được sử dụng, nhưng tổ hợp các điều kiện của quy trình được chọn đối với mỗi trong số các ví dụ so sánh trong bảng 5 đã không tạo ra được pha cao su liên tục dạng rắn hoặc nửa rắn, và hợp thể đàn hồi chứa silic oxit không thể được tạo ra. Bảng 5 dưới đây thể hiện nồng độ của silic oxit trong huyền phù đặc và nồng độ của axit axetic hoặc canxi nitrat, nếu có, và các chi tiết khác của các ví dụ này.

Bảng 5

Ví dụ so sánh	Quy trình A/B	Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Loại latex	Hàm lượng cao su của latex (DRC) (% khối lượng)	% khối lượng NH ₃ của latex (% khối lượng)	Loại muối	Nồng độ muối trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Nồng độ axit axetic trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Tỷ lệ mol axit/N H ₃
5-1	A	18,5	Đặc	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,22	N/A	0
5-2	A	18,5	Đặc	30,6	0,70	Ca(NO ₃) ₂	0,48	N/A	0
5-3	A	20,0	Mủ	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1	N/A	0
5-4	A	20,0	Mủ	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	1,3	N/A	0
5-5	A	10,0	Mủ	32,7	0,35	Ca(NO ₃) ₂	0,65	N/A	0
5-6	A	20,0	Đặc	31,9	0,53	N/A	0	4,70	0,66
5-7	A	20,0	Mủ	32,7	0,33	N/A	0	2,80	0,98
5-8	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0	0	0,00
5-9	A	18,5	Đặc	30,6	0,70	N/A	0	0	0,00
5-10	A	18,5	Đặc	30,6	0,70	N/A	0	0	0,00
5-11	B	20	Đặc	30,5	0,27	N/A	0	0	0,00
5-12	A	16,0	Đặc	31,9	0,53	N/A	0	0	0,00

Bảng 5 (tiếp)

Ví dụ so sánh	Điện thế zeta (Est.) ^a (mV)	Vận tốc vòi phun nạp ^b (m/giây)	Tỷ lệ silic oxit/cao su đóng rắn (phr)	Lưu lượng huyền phù đặc ^c (L/giờ)	Lưu lượng latex ^c (L/giờ)	Tỷ lệ dòng huyền phù đặc theo latex (thể tích/thể tích)
5-1	-22,0	65	50	818	1118	0,73
5-2	-17,0	50	30	792	1807	0,44
5-3	-12,2	76	40	738	1289	0,57
5-4	-10,6	76	40	738	1289	0,57
5-5	-15,4	78	60	950	524	1,81
5-6	-15,1	76	20	630	2255	0,28
5-7	-17,6	76	25	630	1761	0,36
5-8	-32,0	75	50	60	114	0,53
5-9	-37	82	30	792	1807	0,44
5-10	-37	85	50	818	1118	0,73
5-11	-4,8	76	70	60	64	0,94
5-12	-7,9	67	50	552	619	0,89

N/A = không áp dụng.

- a. Trị số điện thế zeta được ước tính bằng cách nội suy các đường cong thực nghiệm điện thế zeta phụ thuộc vào nồng độ của muối hoặc axit của huyền phù đặc chứa cùng một loại silic oxit.
- b. Vận tốc vòi phun nạp là vận tốc của huyền phù đặc silic oxit khi nó đi qua vòi phun (3a) ở cửa nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng trước khi tiếp xúc với lactec.
- c. Các lưu lượng huyền phù đặc và latex là các lưu lượng tính theo thể tích theo L/giờ lần lượt của huyền phù đặc silic oxit và chất lưu latec, khi chúng được phân phối vào vùng phản ứng.
- d. Các ví dụ 5-11 và 5-12 sử dụng silic oxit Agilon® 454.

Các ví dụ so sánh 5-8, 5-9, và 5-10 cho thấy rằng nếu không có quá trình làm mất ổn định silic oxit trong huyền phù đặc, thì pha cao su liên tục chứa silic oxit không được tạo ra, ngay cả khi có các bước xử lý còn lại theo các phương án của sáng chế. Các ví dụ so sánh 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6 và 5-7 cho thấy rằng ngay cả khi làm mất ổn định trước silic oxit trong huyền phù đặc (điện thế zeta của silic oxit thấp hơn 25mV), pha cao su liên tục chứa silic oxit không thể được tạo ra với sự kết hợp của các lưu lượng tính theo thể tích tương đối và mức độ pha loãng của chất làm mất ổn định, (ví dụ, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ hoặc axit axetic) trong vùng phản ứng khi các chất lưu này được trộn. Không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, điều được giả thuyết là một nồng độ thấp như vậy của chất làm mất ổn định trong hỗn hợp của huyền phù đặc và latec trong vùng phản ứng có thể làm giảm tốc độ đông tụ của các hạt latec cao su khiến cho pha cao su liên tục không thể được tạo ra trong khoảng thời gian lưu ngắn trong vùng phản ứng. Trong ví dụ so sánh 5-1, với 18,5% khối lượng huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và 30,6% khối lượng latec DRC cô đặc, tỷ lệ dòng tương đối của huyền phù đặc đã được làm mất ổn định so với latec được thiết lập ở mức 0,73 (thể tích/thể tích) để phân phối tỷ lệ giữa silic oxit và cao su là 50phr vào vùng phản ứng. Điều được giả thuyết là các hạt cao su latec không đông tụ trong thời gian lưu tếu 0,48 giây của hỗn hợp này trong vùng phản ứng với lưu lượng tính theo thể tích tương đối thấp như vậy của huyền phù đặc đã được làm mất ổn định so với latec, nhờ đó nồng độ ban đầu của $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ là 14,8mM trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định được pha loãng 58% thành 6,2mM trong vùng phản ứng. Do vậy, trong các

điều kiện này không thể tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn chứa 50phr silic oxit. Tuy nhiên, khi nồng độ muối cao hơn (ví dụ, 0,5% khối lượng đối với ví dụ theo sáng chế 4-8 so với 0,22% khối lượng đối với ví dụ so sánh 5-1) được sử dụng (điện thế zeta -17,1mV so với -22mV), và tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc và latec được thiết lập ở 0,73 để tạo ra cao su chứa 50phr silic oxit, sản phẩm thích hợp được tạo ra. Ví dụ so sánh 5-3 cho thấy rằng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn không thể được tạo ra khi thiết lập 40phr silic oxit và tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc đã được làm mất ổn định và mủ latec là 0,57 (thể tích/thể tích), trong khi các sản phẩm như vậy đã được tạo ra khi tỷ lệ dòng là 0,93 và 1,50 nhờ đó tạo ra một cách tương ứng hợp thể đàn hồi có 45,4phr và 76,9phr silic oxit (các ví dụ theo sáng chế 4-10 và 4-11). Tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích cao giữa huyền phù đặc và latec trong các ví dụ theo sáng chế 4-10 và 4-11 dẫn đến sự pha loãng muối trong vùng phản ứng ít hơn trong ví dụ so sánh 5-3, do vậy tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn.

Nồng độ muối trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định 18,5% của Ví dụ so sánh 5-2 là 0,48%, với điện thế zeta là -17mV, thể hiện mức độ làm mất ổn định với mức độ làm mất ổn định của các ví dụ theo sáng chế 4-4 (-14,1mV) và 4-5 (-18,4mV), nhưng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn không được tạo ra với thiết lập hàm lượng silic oxit 30phr bằng latec cô đặc ở tỷ lệ dòng tương đối thấp được chọn cho ví dụ so sánh 5-2. Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, song điều tin chắc là sự pha loãng quá nhiều muối và/hoặc huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định bởi latec cô đặc trong vùng phản ứng trong ví dụ so sánh 5-2 làm giảm tốc độ đông tụ của các hạt latec cao su trong vùng phản ứng tới mức mà pha cao su liên tục kết dính không thể tạo ra trong khoảng thời gian lưu 0,36 giây trong vùng phản ứng.

Khi trộn mủ latec với huyền phù đặc silic oxit 10% khối lượng đã được làm mất ổn định bằng 0,65% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (điện thế zeta ở -15,4mV), ví dụ so sánh 5-5 không tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn ở tỷ lệ giữa silic oxit và cao su bằng 60phr và tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc và latec bằng 0,57. Các điều kiện này không phân phối đủ muối và/hoặc huyền phù đặc đã được làm mất ổn định vào vùng phản ứng để làm đông tụ nhanh các hạt latec cao

su nằm trong vùng phản ứng. Nói chung, mức độ làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit và/hoặc tỷ lệ dòng huyền phù đặc so với latec đủ để làm đông tụ latec cô đặc là không đủ để làm đông tụ mủ latec.

Các kết quả tương tự thu được khi axit được sử dụng để làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit của các ví dụ so sánh 5-6 và 5-7 và các ví dụ theo sáng chế 4-17, một cách tương ứng. Khi axit được sử dụng dưới dạng một tác nhân duy nhất để làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit, có một giới hạn được ưu tiên về tỷ lệ mol giữa axit và amoniac trong hỗn hợp gồm huyền phù đặc và latec trong vùng phản ứng, dưới giới hạn này pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn không thể tạo ra vùng phản ứng. Trong các thử nghiệm này, giới hạn về tỷ lệ mol giữa axit và amoniac được mong muốn thương là lớn hơn 1,0, cùng với kết quả là độ pH của sản phẩm có mặt trong vùng phản ứng có tính axit. Trong trường hợp các ví dụ so sánh 5-6 và 5-7, đối với tỷ lệ thiết lập giữa silic oxit và cao su là 20phr và 25phr, thì các tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích tương đối thấp giữa huyền phù đặc và latec lần lượt là 0,28 và 0,36 được sử dụng. Ở các tỷ lệ lưu lượng tương đối thấp này, huyền phù đặc có tính axit này là có tính axit không đủ để trung hoà amoniac trong latec này. Tỷ lệ mol giữa axit và amoniac đối với các ví dụ so sánh 5-6 và 5-7 lần lượt là 0,66 và 0,98. Trong cả hai trường hợp, duy nhất chất lỏng đục được phun ra khỏi vùng phản ứng. Trái lại, đối với ví dụ theo sáng chế 4-17, tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích cao giữa huyền phù đặc và latec bằng 1,14 được sử dụng để đạt được nồng độ 54,8phr silic oxit, thông qua việc phân phối đủ axit từ huyền phù đặc vào vùng phản ứng để trung hoà amoniac từ latec. Tỷ lệ mol giữa axit và amoniac trong vùng phản ứng đối với các ví dụ theo sáng chế 4-17 bằng 3,14, và pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn được tạo ra dưới dạng vật liệu dạng xoắn đàn hồi có trong vùng phản ứng. Vật liệu này có thể kéo giãn được tới 130-150% chiều dài ban đầu của nó mà không đứt.

Ví dụ 6

Để khảo sát các biến của quy trình cho phép tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn, một loạt thử nghiệm được tiến hành với sự kết hợp khác nhau của các biến của quy trình, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nồng độ của silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định, nồng độ của axit

hoặc muối trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định, loại latec (ví dụ, mủ latec và latec cô đặc), nồng độ của amoniac trong latec, lô latec, các lưu lượng của huyền phù đặc đã được làm mất ổn định và latec, các vận tốc của huyền phù đặc đã được làm mất ổn định và latec trong vùng phản ứng, và các nồng độ axit hoặc muối trong vùng phản ứng. Loạt các thử nghiệm này được tiến hành theo quy trình A, và canxi nitrat được sử dụng làm muối. Hàm lượng các chất rắn của các chất lưu và vận tốc vòi phun nạp cho các thử nghiệm này được đưa ra trong các bảng 6 và 7 lần lượt cho latec cô đặc và mủ latec. Ở tỷ lệ dòng theo thể tích thấp giữa huyền phù đặc và latec (tức là, tỷ lệ thấp giữa silic oxit và cao su trong vùng phản ứng), huyền phù đặc đã được làm mất ổn định và muối được pha loãng bởi latec, và pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn không được tạo ra. Sau đó, tỷ lệ giữa silic oxit và cao su được tăng dần bằng cách tăng tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc và latec cho đến khi thấy có pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn trong vùng phản ứng. Trong các bảng 6 và 7, thuật ngữ “lượng silic oxit được phân phối vào vùng phản ứng” chỉ tỷ lệ thấp nhất giữa silic oxit và cao su mà ở đó pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn được tạo ra. Nồng độ muối tối thiểu trong vùng phản ứng (gồm cả huyền phù đặc đã được làm mất ổn định lẫn latec) để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn được tính toán đối với mỗi tổ hợp các điều kiện thử nghiệm (ví dụ, nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc, nồng độ muối trong huyền phù đặc, huyền phù đặc vận tốc). Đối với sáu ví dụ đầu tiên được liệt kê trong bảng 6, các nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định là như nhau, cụ thể là 18,5% khối lượng, nhưng các nồng độ muối trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định là khác nhau, và giới hạn dưới về nồng độ silic oxit để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn được xác định trong mỗi Ví dụ Bằng cách tăng lưu lượng tính theo thể tích của latec cho đến khi đạt được sự đông tụ. Các kết quả nêu trong bảng 6 cho thấy rằng, khi nồng độ muối trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định được tăng từ 0,22% khối lượng lên 0,75% khối lượng, có thể làm giảm tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc và latec, để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn có tỷ lệ thấp giữa silic oxit và cao su. Ví dụ, bằng cách tăng nồng độ muối từ 0,22% khối lượng lên 0,65% khối lượng trong huyền phù đặc silic oxit 18,5%

khối lượng, mức phr silic oxit tối thiểu để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn giảm từ 80phr silic oxit xuống còn 35phr silic oxit khi lưu lượng tính theo thể tích tương đối của latec được tăng lên và tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa huyền phù đặc và latec được giảm từ 1,17 xuống còn 0,51. Các kết quả tương tự đã được nhận thấy đối với các nồng độ huyền phù đặc silic oxit khác và khi axit được sử dụng để làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit.

Bảng 6. Các giới hạn tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn: mức phr của silic oxit và nồng độ canxi nitrat trong các điều kiện khác nhau khi huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định được trộn với latec cô đặc đã được pha loãng 50% (hàm lượng cao su khô 31% khối lượng; hàm lượng amoniac 0,70% khối lượng trừ mẫu cuối cùng, có hàm lượng amoniac của nó là 0,53 % khối lượng) bằng cách sử dụng quy trình A.

Bảng 6

Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Ca(NO ₃) ₂ trong huyền phù đặc (% khối lượng)	[Ca ²⁺] trong huyền phù đặc (mM)	Điện thế zeta (Est.) (mV)	Vận tốc vòi phun nạp (m/giây) ^a	Lượng silic oxit được phân phối vào vùng phản ứng (phi)	Tỷ lệ dòng giữa huyền phù đặc và latec (thể tích/thể tích)	[Ca ²⁺] Nồng độ trong vùng phản ứng (mM)
18,5	0,22	14,8	-22,0	87	80	1,17	7,9
18,5	0,39	26,2	-18,4	46	46,3	0,68	10,5
18,5	0,48	32,3	-17,0	67	40	0,59	11,9
18,5	0,52	34,9	-16,5	58	45	0,66	13,8
18,5	0,65	43,6	-15,1	58	35	0,51	14,7
18,5	0,75	50,4	-14,1	59	35	0,51	17,0
26	0,68	47,6	-14,5	54	55	0,55	16,8
26	0,99	69,3	-12,1	77	50	0,50	23,0
11	0,36	23,2	-19,1	80	35	0,90	10,9
20	1,00	67,8	-12,2	49	35	0,49	22,2

a. Vận tốc vòi phun nạp là vận tốc của huyền phù đặc silic oxit khi nó đi qua vòi phun (3a) ở cửa nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng trước khi tiếp xúc với lactec.

Bảng 7. Các giới hạn tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn: mức phr của silic oxit và nồng độ canxi nitrat trong các điều kiện khác nhau khi huyền phù đặc silic oxit được trộn với mủ latec bằng cách sử dụng quy trình A.

Bảng 7

Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Ca(NO ₃) ₂ trong huyền phù đặc (% khối lượng)	[Ca ²⁺] trong huyền phù đặc (mM)	Điện thế zeta của huyền phù đặc (mV)	Vận tốc vòi phun nạp (m/giây) ^a	Giới hạn dưới lượng silic oxit (phr)	Tỷ lệ giữa huyền phù đặc và latec (thể tích/thể tích)	Nồng độ [Ca ²⁺] trong vùng phản ứng (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. Vận tốc vòi phun nạp là vận tốc của huyền phù đặc silic oxit khi nó đi qua vòi phun (3a) ở cửa nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng trước khi tiếp xúc với lactec.

Trong thử nghiệm đông tụ kiểu từng mẻ được tiến hành bằng cách trộn huyền phù đặc silic oxit với latec trong thùng với việc trộn với tác động cắt tương đối nhẹ, lượng tối thiểu của muối hoặc axit để làm đông tụ latec trong hỗn hợp này là cố định, không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của muối hoặc axit trong huyền phù đặc silic oxit trước khi trộn. Tuy nhiên, trong các quy trình theo các phương án khác nhau của sáng chế, nồng độ giới hạn của muối trong vùng phản ứng để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn tăng khi tăng nồng độ muối trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định trước khi trộn (tức là, độ mất ổn định của huyền phù đặc silic oxit). Ví dụ, trong bảng 6, có thể thấy rằng nồng độ giới hạn của Ca(NO₃)₂ để làm đông tụ latec cô đặc là không phụ thuộc vào nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định, nhưng phụ thuộc nhiều vào nồng độ muối ban đầu trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định. Khi nồng độ muối được tăng từ 14,8mM lên 69,3mM, nồng độ giới hạn của muối được tăng từ 7,9mM lên 23,0mM. Để so sánh, loạt thử nghiệm đông tụ kiểu từng mẻ được tiến hành trong thùng có khuấy với tác động cắt nhẹ và đã xác định được là nồng độ giới hạn của Ca(NO₃)₂ để làm đông cùng một latec cô đặc cố định ở 10,7mM, không phụ thuộc vào cả nồng độ muối ban đầu trong huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định cũng như nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định. Những kết quả này thể hiện tầm quan trọng của việc cân bằng mức độ làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit, tốc độ trộn, tốc độ kết tụ hạt silic oxit, và tốc độ đông tụ latec dưới tác động cắt mạnh

để tạo ra một cách có hiệu quả pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn.

Tương tự, tỷ lệ giới hạn giữa axit và amoniac để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn theo các phương án của sáng chế không cố định, mà tăng theo độ mất ổn định axit của huyền phù đặc silic oxit.

Trên cơ sở các biến số của quy trình sản xuất được mô tả, như vận tốc của huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định, vận tốc của latec, các lưu lượng tương đối giữa huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định và chất lưu latec, mức độ làm mất ổn định huyền phù đặc silic oxit, nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc đã được làm mất ổn định, hàm lượng cao su khô của latec, và nồng độ amoniac của latec (ví dụ, nồng độ amoniac có thể được làm giảm bằng cách sục khí nitơ qua latec hoặc trên đỉnh của bề mặt chất lỏng), có thể tạo ra được và/hoặc dự liệu sự tạo thành của pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn trong khoảng được mong muốn về lượng silic oxit. Do vậy, quy trình theo sáng chế có thể được vận hành trong khoảng tối ưu của các biến.

Ví dụ so sánh 7

Các thử nghiệm so sánh sau đây sử dụng quy trình kiểu từng mẻ nhiều bước được tiến hành để so sánh với quy trình liên tục theo các phương án của sáng chế.

Trong các ví dụ so sánh này, huyền phù đặc của silic oxit được kết hợp với latec đàn hồi trong các điều kiện trộn từng mẻ, sử dụng huyền phù đặc silic oxit đã được nghiền (như quy trình B ở trên), hoặc huyền phù đặc silic oxit được tạo ra mà không cần nghiền, mỗi lần ở hai nồng độ huyền phù đặc: lần lượt là 25% khối lượng và 6 % khối lượng (tính theo tổng khối lượng của huyền phù đặc). Silic oxit được sử dụng trong các ví dụ này là ZEOSILO 1165 MP. Latec đàn hồi được sử dụng trong tất cả các thử nghiệm đều là latec cô đặc chứa amoniac ở mức cao (60CX12021, của hãng Chemionics Corporation, Tallmadge, Ohio) được pha loãng 50% (theo khối lượng) bằng nước đã khử ion.

Thử nghiệm 7-A: Trộn từng mẻ với huyền phù đặc silic oxit đã được nghiền.

Huyền phù đặc silic oxit đã được tạo ra ở trên được trộn với nước đã khử ion với lượng đã định trong thùng 5 gallon để đạt được nồng độ silic oxit đích của huyền phù đặc.

Đối với mỗi mẻ được nêu dưới đây, lượng được nêu của huyền phù đặc silic oxit được lấy từ thùng vận hành huyền phù đặc và được trộn trong mười lăm phút với lượng được nêu của latec đàn hồi trong thùng 5 gallon bằng cách sử dụng máy khuấy có tác động cắt nhẹ (Model #1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). Trừ mẻ 5, muối canxi clorua sau đó được bổ sung vào hỗn hợp này và tiếp tục trộn cho đến khi đông tụ hoàn toàn. Trừ khi có quy định khác, muối được bổ sung dưới dạng dung dịch muối 20% khối lượng trong nước đã khử ion. Lượng muối được sử dụng (lượng khô) được chỉ ra ở dưới. Thuật ngữ “mức phr silic oxit” chỉ lượng silic oxit theo phr được mong đợi để có mặt trong hợp thể cao su tính theo lượng silic oxit ban đầu được sử dụng, với giả định là toàn bộ silic oxit được hợp nhất vào toàn bộ cao su. Các mẻ 1-4 được làm mất nước và được làm khô theo phương pháp của quy trình B nêu trên.

Mẻ 1 - Hợp thể cao su chứa 55phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô):

2,7kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng, đã được nghiền

4,0kg latec cô đặc

0,060kg (lượng khô tương đương) muối trong dung dịch.

Nhận xét: Các mẫu hợp thể cao su ướt lớn được tạo ra xung quanh dao trộn sau khi quá trình đông tụ hoàn thành. Tuy nhiên, quá trình đông tụ không hợp nhất toàn bộ cao su và silic oxit thành khối đông tụ, do chất lỏng dạng sữa vẫn nằm lại trong thùng trộn và lớp silic oxit ướt lắng đọng trên đáy của thùng này. Khối đông tụ đã được làm khô có cân nặng khoảng 0,5kg, thấp hơn nhiều so với lượng đích là 1,9kg. Một lượng đáng kể silic oxit xuất hiện trên bề mặt của sản phẩm cao su chứng tỏ sự phân bố kém của silic oxit trong hợp thể cao su. Silic oxit dường như là được trộn rất kém với cao su trong khối đông tụ, và các silic oxit không được phân tán và có thể nhìn thấy rõ qua khối kết tụ này. Các hạt silic oxit bị rơi ra khỏi khối đông tụ đã được làm khô. Khi sản phẩm cao su khô này được cắt bằng kéo,

các hạt silic oxit bị rơi ra khỏi bề mặt cắt. Sau khi làm khô, phép phân tích TGA sản phẩm cao su chỉ thấy lượng silic oxit trung bình khoảng 44phr.

Mẻ 2- Hộp thể cao su chứa 70phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô):

3,1kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng, đã được nghiền

3,6kg latec cô đặc

0,060kg muối, được bổ sung khô.

Nhận xét: Các mẫu cao su lớn được tạo ra xung quanh dao trộn và chất lỏng sau quá trình đông tụ có dạng đục hoặc dạng sữa. Lớp silic oxit nằm lại trên đáy của thùng. Khoảng 1kg khối đông tụ đã được tạo ra. Tương tự như mẻ 1, sự phân bố rất kém của các hạt silic oxit trong khối đông tụ cao su đã được nhận thấy. Sau khi làm khô, phép phân tích TGA sản phẩm cao su đã cho thấy lượng silic oxit trung bình khoảng 53phr.

Mẻ 3 - Hộp thể cao su chứa 55phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 6% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 2kg vật liệu khô):

2,6kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng, đã được nghiền

8,4kg nước đã khử ion

4,0kg latec cô đặc

0,090kg muối trong dung dịch.

Nhận xét: Sau khi bổ sung muối, toàn bộ hỗn hợp gồm latec và huyền phù đặc trở thành gel mềm. Khoảng 0,9kg hộp thể khô được tạo ra. Tương tự như mẻ 1, sự phân bố rất kém của các hạt silic oxit trong khối đông tụ cao su đã được nhận thấy. Sau khi làm khô, lượng silic oxit trong khối đông tụ đo được bằng TGA là khoảng 45phr.

Mẻ 4 - Hộp thể cao su chứa 70phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 6% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 2kg vật liệu khô):

3,1kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng, đã được nghiền

9,9kg nước

3,7kg latec cô đặc

0,10kg muối trong dung dịch.

Nhận xét: Sau khi bổ sung muối, các mẫu vụn được tạo ra trong chất lỏng dạng sữa. Sàng rây được sử dụng để thu gom và kết lại các mẫu vụn này. Tương tự như mẻ 1, sự phân tán rất kém của các hạt silic oxit trong khối đông tụ cao su đã được nhận thấy. Khoảng 0,7kg hợp thể khô được thu gom với lượng silic oxit trong các khối vụn này đo được bằng TGA vào khoảng 50phr.

Mẻ 5 - Hợp thể cao su chứa 55phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng đã được làm mất ổn định bằng 1% CaCl_2 .

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô):

4,0kg 25% khối lượng huyền phù đặc chứa 1% CaCl_2 , đã được nghiền

2,7kg latec cô đặc.

Nhận xét: Latec được đưa vào thùng 5 gallon có máy khuấy tác động cắt nhẹ đặt trên đỉnh. Huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định 25% đã được nghiền chứa 1% CaCl_2 được rót vào thùng có khuấy, và tiếp tục khuấy cho đến khi quá trình đông tụ hoàn thành. Việc quan sát bằng mắt thường và bằng xúc giác mẫu cao su cho thấy có nhiều hốc lớn (cỡ mm tới cm) của huyền phù đặc silic oxit trong mẫu cao su và một lượng lớn hạt silic oxit bị bẫy nhưng không được phân bố trong pha cao su dạng rắn. Lượng silic oxit trung bình trong khối đông tụ đã được làm khô đo được bằng TGA vào khoảng 58phr. Mức chênh lệch về lượng silic oxit giữa các mẫu là lớn hơn 10phr.

Thử nghiệm 7-B: Trộn từng mẻ bằng cách sử dụng huyền phù đặc silic oxit mà không được nghiền.

Để tạo ra huyền phù đặc silic oxit mà không được nghiền, silic oxit được bổ sung chậm vào nước bằng cách sử dụng duy nhất máy khuấy đặt bên trên (Model #1750, Arrow Engineering Co, Inc., Hillside, NJ). Khi silic oxit có vẻ đã được phân tán hoàn toàn, latec được bổ sung vào và hỗn hợp chất lỏng này được khuấy trong 20 phút. Sau đó, dung dịch muối CaCl_2 được bổ sung vào hỗn hợp lỏng này

và để khuấy cho tới khi quá trình đông tụ dường như hoàn thành. Các mẫu được làm khô trong lò trước khi phân tích TGA.

Mẻ 5B - Hỗn hợp cao su chứa 65phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô):

3,0kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng

3,8kg latec cô đặc

0,06kg muối trong dung dịch.

Nhận xét: Sau khi bổ sung muối, các mẫu khối cao su đông tụ rất lớn được tạo ra xung quanh cánh khuấy. Sau quá trình đông tụ, một lớp mỏng silic oxit lắng đọng ở đáy thùng. Mẫu cao su bột cứng và nhớt. Các hạt silic oxit có thể bị bột cứng và thấy có trên bề mặt của khối đông tụ cao su và việc quan sát bằng mắt thường cho thấy sự phân bố rất kém của silic oxit trong khối đông tụ cao su. Lượng silic oxit trong khối đông tụ được xác định là 25phr bằng cách sử dụng TGA.

Mẻ 6 - Hợp thể cao su chứa 80phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô):

3,3kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng

3,4kg latec cô đặc

0,06kg muối trong dung dịch.

Nhận xét: Lượng silic oxit trong cao su được xác định là 35phr và việc quan sát bằng mắt thường cho thấy sự phân bố rất kém của silic oxit trong khối đông tụ cao su.

Mẻ 7 - Hợp thể cao su chứa 110phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 6% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô, thực hiện trong hai mẻ):

1,0kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng

15,6kg nước

3,0kg latec cô đặc

0,120kg muối trong dung dịch.

Nhận xét: Các vụn cao su nhỏ được tạo ra trong thùng và chất lỏng vẫn còn lại sau quá trình đông tụ vẫn còn trong, cùng với lớp silic oxit ở đáy thùng. TGA đo lượng silic oxit trong sản phẩm cao su trung bình khoảng 30phr. Khối đông tụ này đàn hồi, có các hạt silic oxit trên bề mặt. Khi được làm khô, silic oxit sẽ có thể dễ dàng bị chải ra khỏi bề mặt, và việc quan sát bằng mắt thường cho thấy sự phân bố rất kém của silic oxit trong khối đông tụ cao su.

Mê 8 - Hộp thể cao su chứa 140phr silic oxit đích sử dụng huyền phù đặc silic oxit 6% khối lượng.

Các điều kiện (cho khoảng 1,9kg vật liệu khô, thực hiện trong hai mẻ):

1,0kg huyền phù đặc silic oxit 25% khối lượng

15,7kg nước

2,4kg latec cô đặc

0,110kg muối trong dung dịch.

Nhận xét: Vụn cao su nhỏ được tạo ra trong thùng và chất lỏng còn lại sau quá trình đông tụ vẫn còn trong, cùng với lớp silic oxit trên đáy thùng. TGA đo lượng silic oxit trong sản phẩm cao su trung bình khoảng 35phr. Các hạt silic oxit đã lắng đọng trên bề mặt của sản phẩm cao su có thể dễ dàng bị chải sạch khi nó được làm khô, và việc quan sát bằng mắt thường cho thấy sự phân bố rất kém của silic oxit trong khối đông tụ cao su.

Tóm tắt các nhận xét

So với quy trình liên tục để tạo ra hộp thể đàn hồi, như ở các ví dụ 4 và 6, quy trình trộn latec kiểu từng mẻ của ví dụ 7 không thể đạt được về lượng hoặc chất được mong muốn của thể huyền phù silic oxit. Với huyền phù đặc silic oxit đã được nghiền, lượng silic oxit thực tế trong sản phẩm cao su được tạo ra với trộn từng mẻ đã nhận thấy là < 55phr. Sau quá trình đông tụ, một lượng đáng kể silic oxit lắng đọng ở đáy thùng trộn và có mặt trên bề mặt của sản phẩm cao su, chứng tỏ sự bất giữ các hạt silic oxit kém trong khối đông tụ cao su. Với huyền phù đặc silic oxit không được nghiền, lượng silic oxit thực tế trong cao su được tạo ra với việc trộn từng mẻ được giới hạn nằm trong khoảng từ 30phr đến 35phr. Sau quá

trình đông tụ, một lớp dày silic oxit lắng đọng ở đáy thùng trộn, silic oxit dường như là được trộn rất kém với cao su trong khối đông tụ, và các silic oxit không được phân tán và có thể nhìn thấy rõ qua khối kết tụ này. So với quy trình theo các phương án của sáng chế, các quy trình trộn kiểu từng mẻ tạo ra sự hợp nhất và sự phân bố kém của các hạt silic oxit trong mạng cao su của khối đông tụ. Trong sản phẩm của mỗi mẻ trộn này, các hạt silic oxit bị rơi ra khỏi khối đông tụ đã được làm khô. Khi hợp thể cao su này được cắt bằng kéo, các hạt silic oxit rơi ra khỏi bề mặt cắt. Sự mất hạt silic oxit như vậy là không thấy có khi kiểm tra pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn được tạo ra bởi các quy trình theo các phương án của sáng chế.

Ví dụ 8

Trong các ví dụ này, quy trình tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit được thực hiện trên thiết bị được thể hiện trên Fig.1 ((a) hoặc (b)) với các điều kiện vận hành khác nhau như được mô tả trong bảng 8, bằng cách sử dụng quy trình A hoặc quy trình B nêu trên. Các điều kiện vận hành được chọn để tạo ra pha cao su liên tục chứa silic oxit với các tỷ lệ giữa silic oxit và cao su được nêu trong bảng 8. Trong mỗi ví dụ, pha cao su liên tục chứa silic oxit có ít nhất là 40% khối lượng của chất lưu dạng nước. Độ giãn dài khi đứt gần đúng của pha cao su liên tục chứa silic oxit lấy từ vùng phản ứng cũng được đưa ra trong bảng 8.

Bảng 8

Ví dụ	Quy trình A/B	Nồng độ silic oxit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Loại latec	Nồng độ cao su trong latec (DRC) (% khối lượng)	% khối lượng NH ₃ của latec (% khối lượng)	Loại muối	% khối lượng muối trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Điện thế zeta (Est.) ^b (mV)
8-1	B	25	Đặc	31	0,27	CaCl ₂	0,75	-11,4
8-2	B	25	Đặc	31	0,27	CaCl ₂	0,75	-11,4
8-3	B	25	Đặc	31	0,27	CaCl ₂	1,0	-9,5
8-4	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0	-11,2
8-5	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0	-11,2
8-6	B	25	Đặc	31	0,27	N/A	0	-17,8
8-7	B	12,5	Đặc	31	0,27	CaCl ₂	0,50	
8-8	A	20	Đặc	31,9	0,53	Ca(NO ₃) ₂	1,0	-12,2
8-9	A	20,0	Mù	32,7	0,33	N/A	0	-17,6

Ví dụ	Quy trình A/B	Nồng độ silic oxita trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Loại latec	Nồng độ cao su trong latec (DRC) (% khối lượng)	% khối lượng NH ₃ của latec (% khối lượng)	Loại muối	% khối lượng muối trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Điện thế zeta (Est.) ^b (mV)
8-10	A	20,0	Mủ	32,7	0,33	N/A	0	-17,6
8-11	A	20,0	Mủ	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
8-12	A	20,0	Mủ	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
8-13	A	20,0	Mủ	32,7	0,33	Ca(NO ₃) ₂	1	-6,1
8-14	B	25	Đặc	31,0	0,27	CaCl ₂	1,50	-6,9
8-15	B	25	Đặc	31,0	0,27	CaCl ₂	1,00	-9,5
8-16	A	16,5	Đặc	30,6	0,68	N/A	0,00	-16,5
8-17	B	25	Đặc	30,5	0,27	Ca(NO ₃) ₂	0,59	-3,0
8-18	B	25	Đặc	31	0,27	Ca(NO ₃) ₂	1,00	-12,1

Bảng 8 (tiếp)

Ví dụ	Loại axit	% khối lượng axit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Tỷ lệ mol axit/ NH ₃	Vận tốc vòi phun nạp ^c (m/giây)	Lượng silic oxit thực tế (phr)	Lưu lượng huyền phù đặc ^d (L/giờ)	Lưu lượng latec ^d (L/giờ)	Tỷ lệ dòng giữa huyền phù đặc và latec (thể tích/thể tích)	Độ giãn dài khi đứt của pha cao su dạng rắn (%)
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	Formic	2,0	1,36	19	45	60	142	0,423	200-400
8-5	Formic	2,0	1,87	19	47	60	103	0,581	150-250
8-6	Axetic	2,6	1,35	19	61	60	142	0,423	200-300
8-7	Axetic	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	Axetic	2,80	3,14	75	54,8	945	826	1,14	130-150
8-10	Axetic	2,80	3,93	75	67,2	945	660	1,43	120
8-11	Axetic	2,8	1,77	76	54,9	963	841	1,14	120
8-12	Axetic	2,8	2,36	76	43,3	630	734	0,86	150
8-13	Axetic	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	axetic	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

Ví dụ	Loại axit	% khối lượng axit trong huyền phù đặc (% khối lượng)	Tỷ lệ mol axit/ NH_3	Vận tốc vòi phun nạp ^c (m/giây)	Lượng silic oxit thực tế (phr)	Lưu lượng huyền phù đặc ^d (L/giờ)	Lưu lượng latex ^d (L/giờ)	Tỷ lệ đồng giữa huyền phù đặc và latex (thể tích/thể tích)	Độ giãn dài khi đứt của pha cao su dạng rắn (%)
8-18	N/A	0	0	75	---	60	142	0,422	130-150

a. Ví dụ 8-17 sử dụng silic oxit Agilon 400 (của hãng PPG Industries Inc.). Tất cả các ví dụ còn lại sử dụng silic oxit kết tủa ZEOSILO Z1165 MP.

b. Trị số điện thế zeta được ước tính bằng cách nội suy các đường cong thực nghiệm điện thế zeta phụ thuộc vào nồng độ của muối hoặc axit của huyền phù đặc chứa cùng một loại silic oxit.

c. Vận tốc vòi phun nạp là vận tốc của huyền phù đặc silic oxit khi nó đi qua vòi phun (3a) ở cửa nạp thứ nhất (3) vào vùng phản ứng (13) trước khi tiếp xúc với lactec.

d. Các lưu lượng huyền phù đặc và latex là các lưu lượng tính theo thể tích theo L/giờ lần lượt của huyền phù đặc silic oxit và chất lưu latex, khi chúng được phân phối vào vùng phản ứng.

Các kết quả cho thấy rằng các vật liệu pha cao su liên tục chứa silic oxit có tính đàn hồi cao dưới dạng các sản phẩm rắn có thể thu được ở các điều kiện vận hành khác nhau. độ giãn dài cao liên quan đến việc sử dụng latex cô đặc, năng suất thấp (mức vật liệu tính theo hệ khô), thời gian lưu dài trong vùng phản ứng, và/hoặc các lưu lượng thấp của latex và/hoặc huyền phù đặc silic oxit đã được làm mất ổn định.

Sáng chế này bao gồm các khía cạnh/phương án/dấu hiệu sau đây theo trình tự bất kỳ và/hoặc với sự kết hợp bất kỳ,

(1) Phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit bao gồm các bước:

(1a) tạo ra dòng liên tục dưới áp suất của ít nhất một chất lưu thứ nhất chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định ở dạng hạt, và có hàm lượng tính theo phần trăm khối lượng của silic oxit nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng tính theo khối lượng của chất lưu thứ nhất, trong đó silic oxit này đã được tạo ra mà không cần làm khô silic oxit này để có hàm lượng chất rắn lớn hơn

40% khối lượng; và

(1b) tạo ra dòng liên tục của ít nhất một chất lưu thứ hai chứa latec đàn hồi;

(1c) tạo ra lưu lượng tính theo thể tích của chất lưu thứ nhất tương ứng với lưu lượng tính theo thể tích của chất lưu thứ hai để tạo ra hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ 15phr đến 180phr (phr: phần khối lượng cho 100 phần khối lượng cao su) trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit;

(1d) kết hợp dòng chất lưu thứ nhất và dòng chất lưu thứ hai với động năng đủ để phân bố silic oxit trong latec đàn hồi nhằm tạo ra dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn.

(2) Phương pháp nêu trên, trong đó trước bước (1a) nó còn bao gồm các bước:

(a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa; và

(b) lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc có hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 90% khối lượng tính theo khối lượng của bánh lọc.

(3) Phương pháp nêu trên, trong đó nó còn bao gồm bước xử lý cơ học bánh lọc, nhờ đó giảm được sự kết tụ hạt silic oxit, sự tạo nhót bánh lọc, hoặc sự kết hợp cả hai.

(4) Phương pháp này còn bao gồm bước điều chỉnh tính axit của huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này.

(5) Phương pháp nêu trên, trong đó trước bước (1a) nó còn bao gồm các bước:

(a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa có nồng độ ion ban đầu; và

(b) điều chỉnh nồng độ ion ban đầu của huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định kết tủa có nồng độ ion nằm trong khoảng từ 10mM đến 160mM.

(6) Phương pháp nêu trên, trong đó trước bước (1a) nó còn bao gồm các bước:

(a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa;

(b) không cần làm khô silic oxit kết tủa, điều chỉnh huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này tới hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng, để tạo ra thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định kết tủa.

(7) Phương pháp nêu trên, trong đó trước bước (1a) nó còn bao gồm các bước:

(a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa;

(b) thu hồi silic oxit kết tủa mà không cần tạo ra bánh lọc.

(8) Phương pháp nêu trên, trong đó bước điều chỉnh bao gồm các bước lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc, rửa bánh lọc này bằng môi trường nước và điều chỉnh hàm lượng chất rắn của bánh lọc và nồng độ ion để tạo ra chất lưu thứ nhất.

(9) Phương pháp nêu trên, trong đó nó còn bao gồm bước xử lý cơ học bánh lọc, nhờ đó giảm được sự kết tụ hạt silic oxit, sự tạo nhớt bánh lọc, hoặc sự kết hợp cả hai.

(10) Phương pháp nêu trên, trong đó trước bước (1a) nó còn bao gồm các bước:

(a) bổ sung dung dịch silicat trong nước vào huyền phù đặc trong nước của các hạt muội than để tạo ra hỗn hợp phản ứng;

(b) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp phản ứng để làm lắng phủ silic oxit lên trên các hạt muội than và tạo ra huyền phù đặc trong nước của các hạt muội than có lớp phủ silic có nồng độ ion ban đầu; và

(c) không cần đến việc làm khô hỗn hợp phản ứng này để có hàm lượng chất rắn lớn hơn 40% khối lượng, điều chỉnh huyền phù đặc trong nước của các hạt muội than có lớp phủ silic tới hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng.

(11) Phương pháp nêu trên, trong đó silic oxit là muội than có lớp phủ silic oxit.

(12) Phương pháp nêu trên, trong đó nó còn bao gồm bước điều chỉnh nồng độ ion ban đầu của huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa để tạo ra thể phân tán đã được làm mất ổn định của các hạt muội than có lớp phủ silic có nồng độ ion nằm trong khoảng từ 10mM đến 160mM.

(13) Phương pháp sản xuất hợp chất cao su bao gồm các bước:

(a) thực hiện phương pháp theo điểm 1, và

(b) trộn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit với các hợp phần khác để tạo ra hợp chất cao su, trong đó các hợp phần khác này bao gồm ít nhất một chất chống oxy hoá.

(14) Phương pháp nêu trên, trong đó ít nhất một chất chống oxy hoá có ái lực với silic oxit thấp hơn so với chất chống oxy hoá 6PPD.

(15) Phương pháp nêu trên, trong đó chất chống oxy hoá là 2,2,4-trimetyl 1-1,2 dihydroquinolin hoặc 2,6-di-t-butyl-4-metylphenol đã được trùng hợp, chất chống oxy hoá 6PPD, hoặc hỗn hợp của chúng.

(16) Phương pháp nêu trên, trong đó silic oxit được xử lý hoá học bằng ít nhất một silan.

(17) Phương pháp nêu trên, trong đó silic oxit được xử lý bằng silan trước khi thực hiện bước (1a).

(18) Phương pháp nêu trên còn bao gồm việc xử lý cơ học silic oxit dạng hạt, nhờ đó sự phân bố cỡ hạt silic oxit có kiểm soát được tạo ra trước khi thực hiện bước (1a).

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm có pha cao su chứa silic oxit dạng rắn được tạo ra bởi các phương pháp nêu trên và có ít nhất 40phr silic oxit được phân tán trong cao su tự nhiên và ít nhất là 40% khối lượng của chất lưu dạng nước và có kích thước chiều dài (L), trong đó sản phẩm có pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn có thể kéo giãn được ít nhất là 130% (L) mà không đứt.

Sáng chế có thể bao gồm sự kết hợp bất kỳ của các dấu hiệu khác nhau này hoặc các phương án nêu trên và/hoặc ở dưới như được nêu trong câu và/hoặc đoạn bất kỳ của bản mô tả. Sự kết hợp bất kỳ của các dấu hiệu được nêu trong bản mô tả được xem là một phần của sáng chế và không chỉ giới hạn ở các dấu hiệu có thể kết hợp được này.

Người nộp đơn đưa toàn bộ nội dung của các tài liệu tham khảo vào trong bản mô tả này. Ngoài ra, khi hàm lượng, nồng độ, hoặc trị số hoặc thông số khác được thể hiện trong khoảng, khoảng được ưu tiên, hoặc danh sách các trị số thích hợp cao hơn và các trị số thích hợp thấp hơn, thì cần phải hiểu rằng toàn bộ khoảng được bộc lộ một cách cụ thể được tạo ra từ cặp bất kỳ của khoảng giới hạn cao hơn bất kỳ hoặc trị số được ưu tiên và khoảng giới hạn thấp hơn bất kỳ hoặc trị số được ưu tiên, cho dù các khoảng này được bộc lộ một cách cụ thể. Khi khoảng trị số được nêu trong bản mô tả này, trừ khi có quy định khác, thì khoảng này được dùng để bao gồm cả các đầu mút của nó, và toàn bộ các số nguyên và phân số nằm trong khoảng này. Điều này không có nghĩa là phạm vi của sáng chế chỉ giới hạn cho các trị số cụ thể được nêu khi xác định khoảng này.

Sáng chế theo các phương án khác sẽ được các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ

thuật này hiểu rõ khi xem xét bản mô tả này và phần ví dụ thực hiện sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này. Điều được dự liệu là bản mô tả và các ví dụ chỉ nhằm mục đích minh họa cùng với phạm vi và ý tưởng của sáng chế được thể hiện bằng Yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất hợp thể đàn hồi chứa silic oxit bao gồm các bước:

(1a) tạo ra dòng liên tục dưới áp suất của ít nhất một chất lưu thứ nhất chứa thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định ở dạng hạt, và có hàm lượng tính theo phần trăm khối lượng của silic oxit nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng tính theo khối lượng của chất lưu thứ nhất, trong đó silic oxit này đã được tạo ra mà không cần làm khô silic oxit này để có hàm lượng chất rắn lớn hơn 40% khối lượng; và

(1b) tạo ra dòng liên tục của ít nhất một chất lưu thứ hai chứa latec đàn hồi;

(1c) tạo ra lưu lượng tính theo thể tích của chất lưu thứ nhất tương ứng với lưu lượng tính theo thể tích của chất lưu thứ hai để tạo ra hàm lượng silic oxit nằm trong khoảng từ 15phr đến 180phr (phr: phần khối lượng cho 100 phần khối lượng cao su) trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit;

(1d) kết hợp dòng chất lưu thứ nhất và dòng chất lưu thứ hai với động năng đủ để phân bố silic oxit trong latec đàn hồi nhằm tạo ra dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trước bước (1a), phương pháp này còn bao gồm các bước:

(a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa; và

(b) lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc có hàm lượng nước nằm trong khoảng từ 60% khối lượng đến 90% khối lượng tính theo khối lượng của bánh lọc.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước xử lý cơ học bánh lọc, nhờ đó giảm được sự kết tụ hạt silic oxit, sự tạo nhót bánh lọc, hoặc sự kết hợp cả hai.

4. Phương pháp theo điểm 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước điều chỉnh tính axit của huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trước bước (1a), phương pháp này còn bao gồm bước:

- (a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa có nồng độ ion ban đầu; và
- (b) điều chỉnh nồng độ ion ban đầu của huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định kết tủa có nồng độ ion nằm trong khoảng từ 10mM đến 160mM.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trước bước (1a), phương pháp này còn bao gồm các bước:

- (a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa;
- (b) không cần làm khô silic oxit kết tủa, điều chỉnh huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này tới hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng, để tạo ra thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định kết tủa.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trước bước (1a), phương pháp này còn bao gồm các bước:

- (a) axit hoá dung dịch silicat để tạo ra huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa;
- (b) thu hồi silic oxit kết tủa mà không cần tạo ra bánh lọc.

8. Phương pháp theo điểm 5, trong đó bước điều chỉnh bao gồm các bước lọc huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa này để tạo ra silic oxit kết tủa dưới dạng bánh lọc, rửa bánh lọc này bằng môi trường nước và điều chỉnh hàm lượng chất rắn của bánh lọc và nồng độ ion để tạo ra chất lưu thứ nhất.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước xử lý cơ học bánh lọc, nhờ đó giảm được sự kết tụ hạt silic oxit, sự tạo nhớt bánh lọc, hoặc sự kết hợp cả hai.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trước bước (1a), phương pháp này còn bao gồm các bước:

- (a) bổ sung dung dịch silicat trong nước vào huyền phù đặc trong nước của các hạt muội than để tạo ra hỗn hợp phản ứng;
- (b) điều chỉnh độ pH của hỗn hợp phản ứng để làm lắng phủ silic oxit lên trên các hạt muội than và tạo ra huyền phù đặc trong nước của các hạt muội than có lớp phủ silic có nồng độ ion ban đầu; và
- (c) không cần đến việc làm khô hỗn hợp phản ứng này để có hàm lượng chất rắn lớn hơn 40% khối lượng, điều chỉnh huyền phù đặc trong nước của các hạt muội than có lớp phủ silic tới hàm lượng chất rắn nằm trong khoảng từ 6% khối lượng đến 35% khối lượng.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó silic oxit là muội than có lớp phủ silic oxit.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước điều chỉnh nồng độ ion ban đầu của huyền phù đặc trong nước của silic oxit kết tủa để tạo ra thể phân tán đã được làm mất ổn định của các hạt muội than có lớp phủ silic có nồng độ ion nằm trong khoảng từ 10mM đến 160mM.

13. Phương pháp sản xuất hợp chất cao su bao gồm các bước:

- (a) thực hiện phương pháp theo điểm 1, và
- (b) trộn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit với các hợp phần khác để tạo ra hợp chất cao su, trong đó các hợp phần khác này bao gồm ít nhất một chất chống oxy hoá.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó ít nhất một chất chống oxy hoá có ái lực với silic oxit thấp hơn so với chất chống oxy hoá 6PPD (N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-phenyl-*p*-phenylendiamin)).

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó chất chống oxy hoá là 2,2,4-trimetyl 1-1,2 dihydroquinolin hoặc 2,6-di-*t*-butyl-4-metylphenol đã được trùng hợp, chất chống oxy hoá 6PPD, hoặc hỗn hợp của chúng.

16. Phương pháp theo điểm 1, trong đó silic oxit được xử lý hoá học bằng ít nhất một silan.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó silic oxit được xử lý bằng silan trước khi thực hiện bước (1a).

18. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước xử lý cơ học silic oxit dạng hạt, nhờ đó sự phân bố cỡ hạt silic oxit có kiểm soát được tạo ra trước khi thực hiện bước (1a).

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó bước gia công cơ học bao gồm việc nghiền, xay, nghiền nhỏ, tác động mạnh, hoặc xử lý chất lưu dưới tác động cắt mạnh, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

20. Phương pháp theo điểm 1, trong đó silic oxit là silic oxit kết tủa.

21. Phương pháp theo điểm 1, trong đó silic oxit có diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ $20\text{m}^2/\text{g}$ đến $450\text{m}^2/\text{g}$.

22. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dòng pha cao su chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn tạo ra trong hai giây hoặc nhanh hơn sau khi kết hợp dòng chất lưu thứ nhất và dòng chất lưu thứ hai.

23. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn tạo ra trong khoảng thời gian 50miligiây tới 1500miligiây sau khi kết hợp dòng chất lưu thứ nhất và dòng chất lưu thứ hai.

24. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu thứ nhất ở bước (1a) còn chứa ít nhất một muối.

25. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu thứ nhất ở bước (1a) còn chứa ít nhất một axit.

26. Phương pháp theo điểm 1, trong đó pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn chứa nước hoặc chất lưu dạng nước với lượng nằm trong khoảng từ 40% khối lượng đến 95% khối lượng .
27. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước kết hợp xảy ra trong vùng phản ứng có thể tích nằm trong khoảng từ 10mL đến 500mL.
28. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các lưu lượng tính theo thể tích tương đối tương ứng với tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai nằm trong khoảng từ 0,4:1 đến 3,2:1.
29. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các lưu lượng tính theo thể tích tương đối tương ứng với tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai nằm trong khoảng từ 0,2:1 đến 2,8:1.
30. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các lưu lượng tính theo thể tích tương đối tương ứng với tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai nằm trong khoảng từ 0,4:1 đến 3,2:1, và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một muối.
31. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các lưu lượng tính theo thể tích tương đối tương ứng với tỷ lệ lưu lượng tính theo thể tích giữa chất lưu thứ nhất và chất lưu thứ hai nằm trong khoảng từ 0,2:1 đến 2,8:1, và thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một axit.
32. Phương pháp theo điểm 1, trong đó latec đàn hồi bao gồm bazơ, thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một axit, và tỷ lệ mol giữa các ion hydro trong axit trong chất lưu thứ nhất và bazơ trong chất lưu thứ hai ít nhất là 1,0.
33. Phương pháp theo điểm 1, trong đó latec đàn hồi bao gồm bazơ, thể phân tán

silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một axit, và tỷ lệ mol giữa các ion hydro trong axit trong chất lưu thứ nhất và bazơ trong chất lưu thứ hai nằm trong khoảng từ 1 đến 4,5.

34. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một axit, và trong đó latec đàn hồi có mặt trong chất lưu thứ hai có nồng độ amoniac nằm trong khoảng từ 0,3% khối lượng đến 0,7% khối lượng tính theo khối lượng của latec đàn hồi, và tỷ lệ mol giữa các ion hydro trong axit trong chất lưu thứ nhất và amoniac trong chất lưu thứ hai ít nhất là 1:1.

35. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hàm lượng silic oxit của hợp thể đàn hồi chứa silic oxit nằm trong khoảng từ 35phr đến 115phr.

36. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hàm lượng silic oxit của hợp thể đàn hồi chứa silic oxit nằm trong khoảng từ 40phr đến 115phr.

37. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định chứa silic oxit với lượng nằm trong khoảng từ 10% khối lượng đến 28% khối lượng.

38. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước thu hồi pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn ở áp suất môi trường.

39. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu thứ nhất là thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định có trị số điện thế zeta nhỏ hơn 30mV.

40. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một muối, trong đó nồng độ ion của muối trong thể phân tán đã được làm mất ổn định nằm trong khoảng từ 10mM đến 160mM.

41. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một muối, trong đó muối này có mặt trong thể phân tán đã

được làm mất ổn định với lượng nằm khoảng từ 0,2% khối lượng đến 2% khối lượng tính theo khối lượng của thể phân tán đã được làm mất ổn định này.

42. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một axit, trong đó axit này có mặt trong thể phân tán đã được làm mất ổn định với lượng nằm khoảng từ 0,8% khối lượng đến 7,5% khối lượng tính theo khối lượng của thể phân tán đã được làm mất ổn định này.

43. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định bao gồm ít nhất một axit, trong đó nồng độ axit trong thể phân tán đã được làm mất ổn định nằm trong khoảng từ 200mM đến 1000mM.

44. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (1c) được thực hiện với dòng liên tục của chất lưu thứ nhất ở vận tốc (A) và dòng liên tục của chất lưu thứ hai ở vận tốc (B), và tốc độ (A) nhanh hơn tốc độ (B) ít nhất hai lần.

45. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (1c) được thực hiện trong vùng phản ứng bán giới hạn và chất lưu thứ nhất có vận tốc đủ để gây ra sự tạo bọt trong vùng phản ứng khi kết hợp với chất lưu thứ hai.

46. Phương pháp theo điểm 45, trong đó chất lưu thứ hai có vận tốc độ đủ để tạo ra dòng chảy rối.

47. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thể phân tán silic oxit bao gồm silic oxit đã được cải biến bề mặt có các nhóm bề mặt kỵ nước.

48. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu thứ nhất là chất lưu dạng nước.

49. Phương pháp theo điểm 48, trong đó chất lưu thứ nhất là chất lưu dạng nước, còn chứa ít nhất một muối, và ít nhất một axit.

50. Phương pháp theo điểm 1, trong đó muối than có mặt trong hợp thể đàn hồi chứa

silic oxit với lượng nằm khoảng từ 10% khối lượng đến 0,1% khối lượng tính theo toàn bộ hạt có mặt trong hợp thể đàn hồi chứa silic oxit này.

51. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm mất ổn định thể phân tán silic oxit bằng cách làm giảm độ pH của thể phân tán silic oxit để tạo ra thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định đã tạo ra trong bước (1a).

52. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm mất ổn định thể phân tán silic oxit bằng cách làm giảm độ pH của thể phân tán silic oxit tới độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 4 để tạo ra thể phân tán silic oxit đã được làm mất ổn định đã tạo ra trong bước (1a).

53. Phương pháp theo điểm 1, trong đó silic oxit có bề mặt ưa nước.

54. Phương pháp theo điểm 18, trong đó sự phân bố cỡ hạt silic oxit nằm trong khoảng từ 500nanomet tới 50micromet.

55. Phương pháp theo điểm 25, trong đó axit là axit axetic, axit formic, axit xitric, axit phosphoric, hoặc axit sulfuric, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

56. Phương pháp theo điểm 25, trong đó axit có trọng lượng phân tử hoặc trọng lượng phân tử trung bình nhỏ hơn 200.

57. Phương pháp theo điểm 24, trong đó muối bao gồm ít nhất một muối kim loại nhóm 1, 2, hoặc 13.

58. Phương pháp theo điểm 24, trong đó muối là muối canxi, muối magie, hoặc muối nhôm, hoặc hỗn hợp của chúng.

59. Phương pháp theo điểm 1, trong đó latec đàn hồi là latec cao su tự nhiên.

60. Phương pháp theo điểm 59, trong đó latec cao su tự nhiên ở dạng mủ nước, latec

cô đặc, latec đã tách cặn, latec đã được cải biến hoá học, latec đã được cải biến bằng enzym, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

61. Phương pháp theo điểm 59, trong đó latec cao su tự nhiên ở dạng latec cao su tự nhiên đã được epoxy hoá.

62. Phương pháp theo điểm 59, trong đó latec cao su tự nhiên ở dạng latec cô đặc.

63. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước trộn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit với thể đàn hồi bổ sung để tạo ra hỗn hợp trộn hợp thể đàn hồi.

64. Phương pháp sản xuất hợp chất cao su bao gồm các bước:

- (a) thực hiện phương pháp theo điểm 1, và
- (b) trộn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit với các hợp phần khác để tạo ra hợp chất cao su, trong đó các hợp phần khác này bao gồm ít nhất một chất chống oxy hoá, lưu huỳnh, polyme khác với latec đàn hồi, chất xúc tác, dầu độn, nhựa, chất kết hợp, một hoặc nhiều hợp thể đàn hồi bổ sung, hoặc chất độn gia cường, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

65. Phương pháp sản xuất sản phẩm cao su được chọn trong số lốp xe, sản phẩm đúc, bộ phận lắp, bạc đỡ, băng chuyền, chi tiết bịt kín, hoặc vỏ bọc, bao gồm các bước:

- (a) thực hiện phương pháp theo điểm 1, và
- (b) trộn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit với các hợp phần khác để tạo ra hỗn hợp, và
- (c) lưu hoá hỗn hợp này để tạo ra sản phẩm cao su.

66. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm việc thực hiện một hoặc nhiều bước xử lý sau sau khi thu hồi hợp thể đàn hồi chứa silic oxit.

67. Phương pháp theo điểm 66, trong đó các bước xử lý sau là ít nhất một trong số các bước:

- (a) làm mất nước thể đàn hồi chứa silic oxit để tạo ra hỗn hợp đã được làm mất nước;

- (b) trộn hoặc trộn lẫn hỗn hợp đã được làm mất nước này để tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit đã được trộn lẫn;
- (c) nghiền hợp thể đàn hồi chứa silic oxit đã được trộn lẫn này để tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit đã được nghiền;
- (d) tạo hạt hoặc trộn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit đã được nghiền này;
- (e) đóng bao hợp thể đàn hồi chứa silic oxit sau khi tạo hạt hoặc trộn để tạo ra hợp thể đàn hồi chứa silic oxit đã được đóng bao;
- (f) ép đùn hợp thể đàn hồi chứa silic oxit này;
- (g) cán hợp thể đàn hồi chứa silic oxit này; và/hoặc
- (h) tùy ý, phá vỡ hợp thể đàn hồi chứa silic oxit đã được đóng bao này và trộn cùng với các hợp phần khác.

68. Phương pháp theo điểm 66, trong đó các bước xử lý sau bao gồm ít nhất một bước cán hợp thể đàn hồi chứa silic oxit.

69. Phương pháp theo điểm 66, trong đó các bước xử lý sau bao gồm bước ép pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn để loại bỏ khoảng 1% khối lượng tới khoảng 15% khối lượng chất lưu dạng nước có trong nó.

70. Phương pháp theo điểm 1, trong đó latec đàn hồi được cho tiếp xúc với ít nhất một chất làm mất ổn định làm thể phân tán mất ổn định của silic oxit được kết hợp với latec đàn hồi này.

71. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước cho dòng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn tiếp xúc với ít nhất một chất làm mất ổn định.

72. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước thực hiện một hoặc nhiều bước nêu dưới đây với pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn:

- (a) chuyển pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn vào thùng hoặc vật chứa;

- (b) làm nóng pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn để làm giảm hàm lượng nước;
- (c) đưa pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn vào bể axit;
- (d) xử lý cơ học pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn hoặc nửa rắn để làm giảm hàm lượng nước.

73. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp thể đàn hồi chứa silic oxit là pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn, và phương pháp này còn bao gồm bước chuyển hoá pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn này thành pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn.

74. Phương pháp theo điểm 82, trong đó pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng nửa rắn được chuyển hoá thành pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn bằng cách xử lý bằng chất lưu dạng nước chứa ít nhất một axit, hoặc ít nhất một muối, hoặc hỗn hợp gồm ít nhất một axit và ít nhất một muối.

75. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu thứ hai là hỗn hợp trộn gồm hai hoặc nhiều latec đàn hồi khác nhau.

76. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tạo ra một hoặc nhiều chất lưu bổ sung và kết hợp một hoặc nhiều chất lưu bổ sung với dòng chất lưu thứ nhất và dòng chất lưu thứ hai, trong đó một hoặc nhiều chất lưu bổ sung này bao gồm một hoặc nhiều chất lưu latec đàn hồi, và các chất lưu bổ sung này là giống hoặc khác với latec đàn hồi có mặt trong dòng chất lưu thứ hai này.

77. Sản phẩm có pha cao su chứa silic oxit dạng rắn được tạo ra bởi phương pháp theo điểm 1 và có ít nhất 40phr silic oxit được phân tán trong cao su tự nhiên và ít nhất là 40% khối lượng của chất lưu dạng nước và có kích thước chiều dài (L), trong đó sản phẩm có pha cao su liên tục chứa silic oxit dạng rắn có thể kéo giãn được ít nhất là 130% (L) mà không đứt.

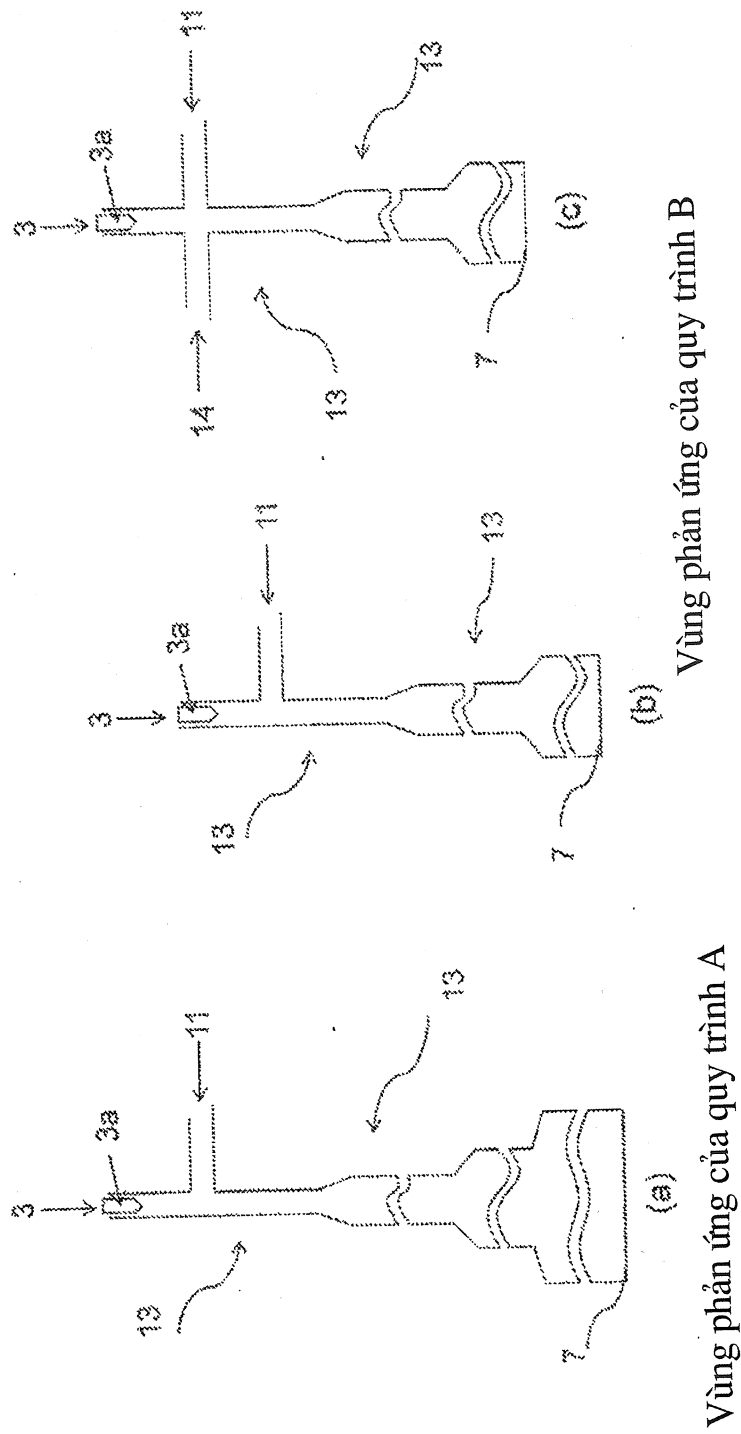


Fig.1

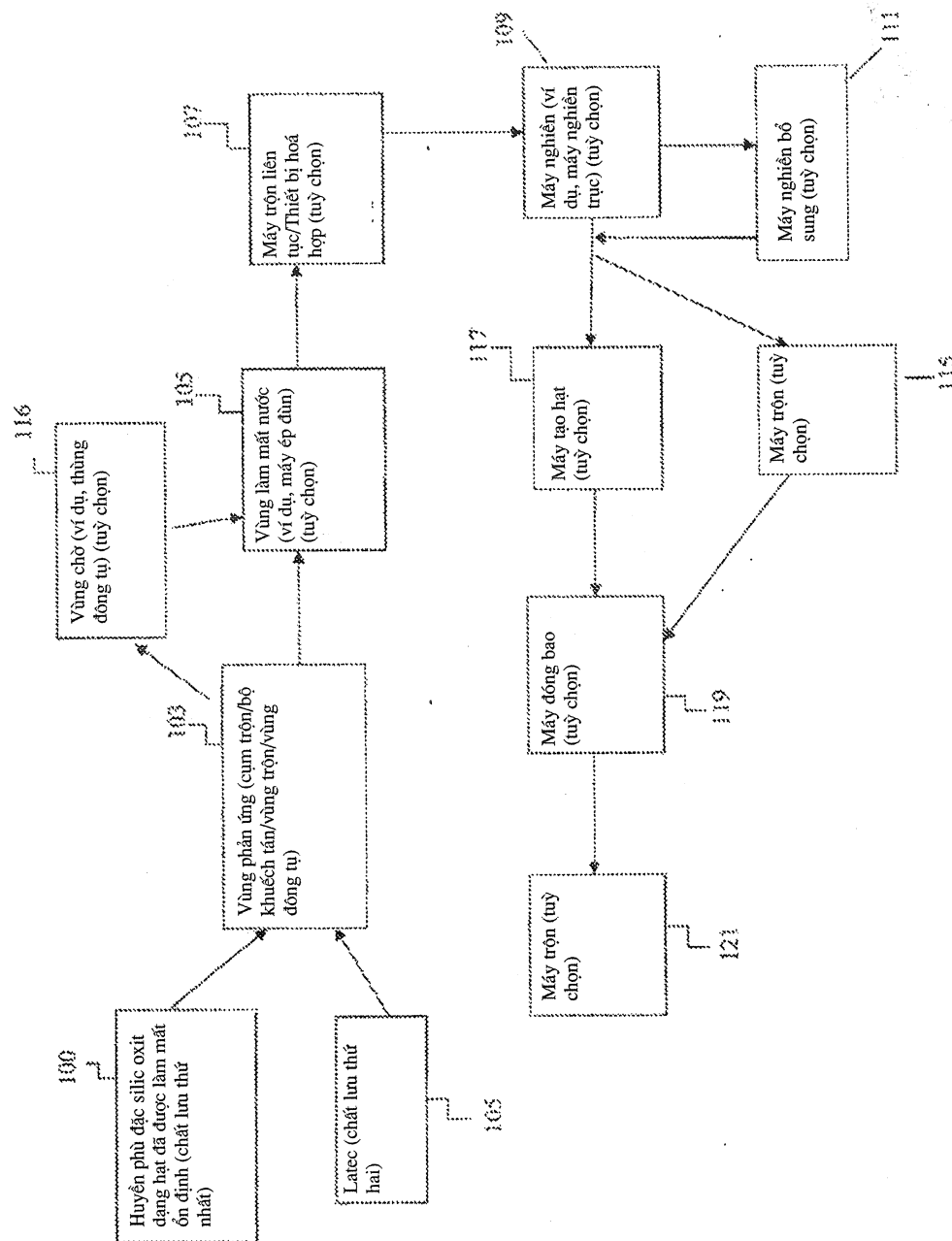


Fig.2

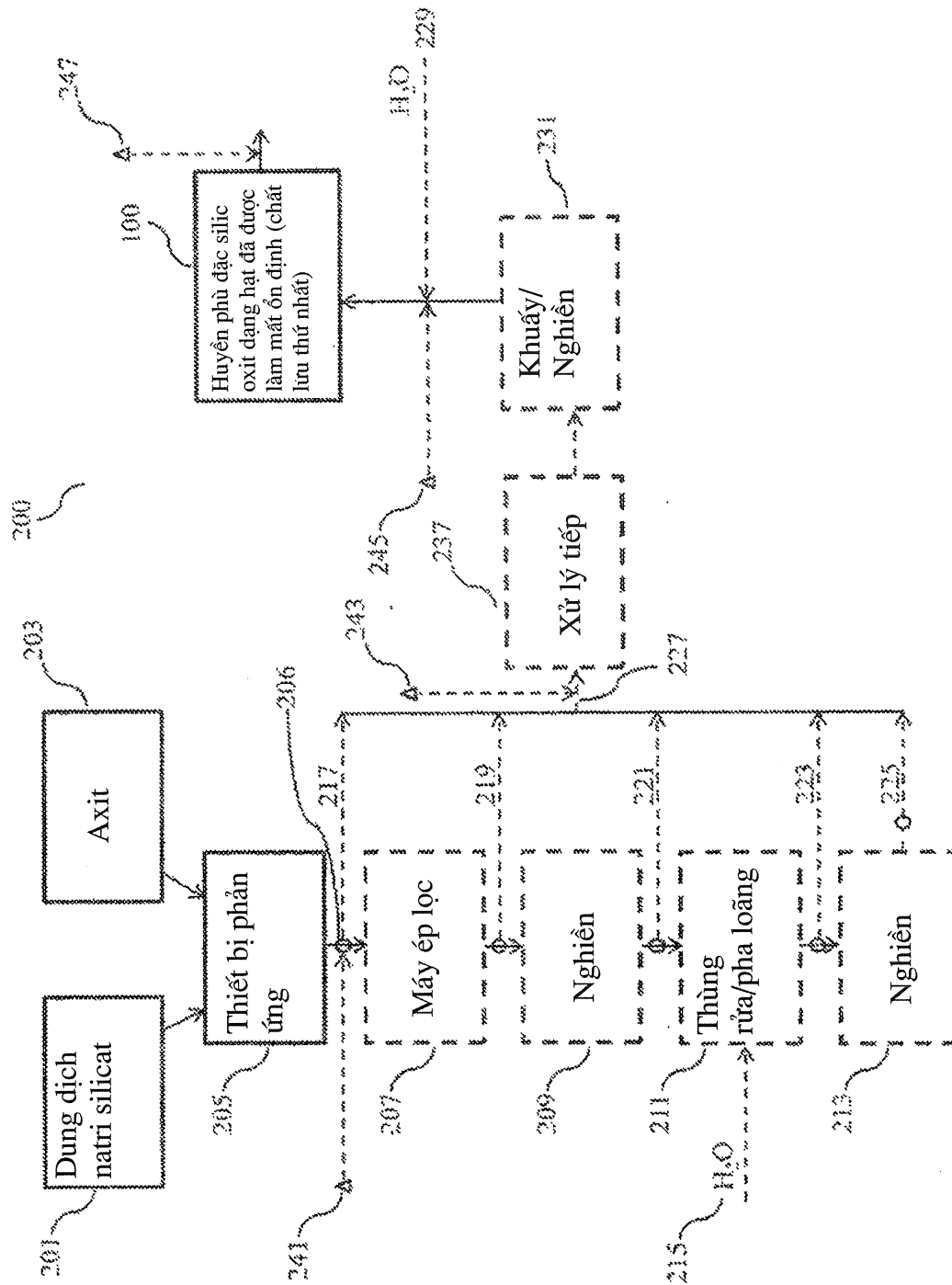


Fig.3