(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2012 202 069 A1** 2013.08.14

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 202 069.1**
(22) Anmeldetag: **10.02.2012**
(43) Offenlegungstag: **14.08.2013**

(51) Int Cl.: ***C01B 17/10*** (2012.01)
B01J 13/02 (2012.01)

(71) Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80686, München, DE

(74) Vertreter:
Olgemöller, Luitgard, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 81545, München, DE

(72) Erfinder:
Ballweg, Thomas, 97892, Kreuzwertheim, DE;
Gellermann, Carsten, Dr., 97218, Gerbrunn, DE;
Hanselmann, Doris, 97082, Würzburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	**197 54 342**	**A1**
US	**2006 / 0 258 779**	**A1**
US	**2008 / 0 173 382**	**A1**
US	**2011 / 0 177 951**	**A1**
EP	**0 549 319**	**A1**
CA	**2 640 857**	**A1**

KATAOKA, T. [u.a.]: Prevention of Rubber Degradation by Use of Microencapsulated Antioxidants. In: Rubber Chem. Technol., Vol. 76, 2003, Nr. 4, S. 948-956. - ISSN 0035-9475

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mikroverkapselter Schwefel mit einer Hülle auf Basis silicatischer Verbindungen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft beschichtete Schwefelteilchen, gekennzeichnet durch einen Durchmesser der Schwefelpartikel zwischen 0,05 und 200 µm und einer Beschichtung in einer Dicke von 0,05 bis 50 µm, wobei die Beschichtung zu mindestens 80 Gew.-% aus anorganischen Komponenten besteht und einen Anteil kurzkettiger Alkylgruppen von maximal bis zu 20 Gew.-% aufweisen kann. Diese Teilchen lassen sich dadurch herstellen, dass Schwefelteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0, 05 und 200 µm sowie ein Kieselsol oder Wasserglas in Wasser oder einem wässrigen Suspensionsmittel suspendiert/dispergiert und mit einem Dispersionsmittel gerührt werden, derart, dass die Schwefelteilchen in der Schwebe gehalten werden und die Mischung anschließend getrocknet wird. Das Verfahren kann bei Raumtemperatur, unter Rückfluss oder im Autoklaven durchgeführt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von mikroverkapseltem Schwefel, die daraus resultierenden verkapselten Schwefelpartikel sowie deren Verwendung in Kautschukmischungen.

[0002] In der Kautschukverarbeitung kommt dem Schwefel als Vernetzungsmittel eine zentrale Rolle zu. Für die Vulkanisation, bei der die noch plastische Kautschukmasse nach der Formgebung in die vernetzte elastomere Phase überführt wird, werden im Sinne einer vereinfachten Prozessführung und optimalen Produktqualität vorgefertigte Kautschukmischungen gewünscht und benötigt, in denen der Schwefel bereits feindispergiert vorliegt. Die Einarbeitung dieses Schwefelpulvers in die hochzähe Kautschukmasse erfolgt typischerweise durch Kalandrieren oder Extrudieren bei ca. 105°C. Diese Temperatur stellt einen Kompromiss dar im Bestreben, die Viskosität des Kautschuks möglichst stark zu reduzieren und andererseits Abstand von der Schmelztemperatur des Schwefels zu halten (ab 120°C abhängig von der Modifikation). Bereits bei der Einarbeitungstemperatur können allerdings schon beträchtliche Mengen des Schwefels gelöst werden. Dies gilt es zu vermeiden, da er beim Abkühlen der Kautschukmischung an der Oberfläche ausblühen kann und die weitere Verwendbarkeit nachteilig beeinflusst, indem er die Oberflächenklebrigkeit der Kautschukmasse stark vermindert und dadurch Sollbruchstellen in den daraus gefertigten Produkten induzieren kann.

[0003] Das übliche Verfahren zur Verhinderung dieses Effekts ist der Einsatz der amorphen, nichtlöslichen Schwefelmodifikation. Diese ist im Vergleich zu den kristallinen, löslichen Schwefelmodifikationen allerdings erheblich teurer, schwerer im Kautschuk dispergierbar und zum dritten nicht stabil. Zur Überwindung dieser Nachteile werden Dispergierhilfsmittel und Öle zugesetzt, die die Effizienz des Verfahrens erheblich reduzieren.

[0004] Ein alternativer Ansatz wurde in einer Verkapselung z. B. durch Aufbringung von Beschichtungen aus Wachsen, Paraffinen, Thermoplasten, Schmelzklebern u. ä. beschrieben (PCT WO 99/27013, DE 10 2005 035 388 A). Allen diesen Beschichtungsmaterialien gemeinsam ist, dass sie in dem für die Vulkanisation relevanten Temperaturbereich schmelzen und damit den Schwefel freisetzen sollen. Es lassen sich damit allerdings keine agglomeratfreien und den Einarbeitungsprozess unbeschadet überstehenden Partikel im unteren Mikrometerbereich generieren.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, diese Nachteile zu überwinden und Schwefelteilchen in einer nichtschmelzenden, nicht-klebenden Form zu verkapseln, die dennoch die Freisetzung des Schwefels bei den gewünschten Vernetzungs-Temperaturen bewirkt.

[0006] Die Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung von Schwefelteilchen mit im Temperaturbereich der Kautschukverarbeitung (d. h. bis mindestens 200°C, vorzugsweise bis mindestens 250°C und in der Regel noch weit darüber) nicht schmelzbaren, glasartig spröden, vorzugsweise sphärischen oder annähernd sphärischen Verschalungen aus anorganischen, bevorzugt silicatischen Materialien (Kieselsäurepolykondensaten, z. B. erzeugt aus silicatischen Solen, oder aus Kieselsäuresalzen wie Wassergläsern), die infolge der Wärmeausdehnung des Schwefels bei dessen Übergang von der festen in die flüssige Phase gesprengt werden. Der glasartige, nicht-klebrige Charakter der Schale verleiht dem Schwefelpulver zusätzliche Stabilität und erleichtert die Einarbeitung in den Kautschuk. Nach der Sprengung der Hülle und der Vulkanisation des Kautschuks liegen die Fragmente des Kapselmaterials als feindisperses (nanopartikuläres) und mit anderen Zuschlagstoffen kompatibles Füllmaterial vor.

[0007] Die Schwefelpartikel in diesen Teilchen haben einen Durchmesser zwischen 0,05 und 200 µm, und die Beschichtung hat eine Dicke von 0,05 bis 50 µm. Die Beschichtung besteht zu 80 bis 100 Gew.-% aus anorganischen Komponenten; gegebenenfalls kann sie kurzkettige Alkylketten (mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) enthalten.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die Schwefelpartikel als wässrige Dispersion vor allem in hoher bis sehr hoher Konzentration (bis ca. 60 Gew.-% Gesamtfeststoffanteil) mittels silicatischer Verbindungen agglomeratfrei beschichten lassen, so dass eine wesentliche Voraussetzung für eine unbeschädigte Einarbeitung der Teilchen in die Kautschukmischungen bei hohen Scherkräften gegeben ist.

[0009] Als Beschichtungsmaterialien eignen sich bevorzugt die oben genannten silicatische Sole (z. B. Köstrosol 2040 der Firma CWK Chemiewerke Bad Köstritz) oder Wassergläser sowie deren Kombinationen, die aufgrund ihrer geringen Eduktkosten besonders für Massenanwendungen taugen. Aber auch Organo-Silan-Prekursoren, d. h. Kieselsäurepolykondensate mit (vorzugsweise relativ wenigen) über Kohlenstoffatome an Silicium gebundenen, kurzkettigen organischen Resten, mit nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere mit nicht mehr als 10 Gew.-% organischem Anteil, können mit Vorteil eingesetzt werden. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Schalen vorzugsweise zwar möglichst wenig organische Anteile aufweisen sollten, um sie glasartig und spröde zu halten, dass ein kleiner organischer Anteil (z. B. in Form von Alkylgruppen, insbesondere C_1-C_4-Alkylgruppen, stärker bevorzugt von C_1-C_3-Alkyl-

gruppen) jedoch der Porenbildung vorbeugt. Neben Silicium können diese Kondensate in Ausnahmefällen weitere Kationen wie Al oder Zn enthalten. Diese wie auch alkylgruppenhaltige Siliciumatome können z. B. in Form entsprechender hydrolytisch kondensierbarer Alkoxy-Silane oder Metallverbindungen in die Kondensate einkondensiert werden. Es handelt sich dann um (ggf. organisch modifizierte) Kieselsäurepolykondensate oder – im Falle der Anwesenheit weiterer Metallkationen – Kieselsäureheteropolykondensate.

[0010] Da erfindungsgemäß bevorzugt wasserlösliche Beschichtungskomponenten verwendet werden, handelt es sich bei dem Verfahren um eine ausgesprochen umweltfreundliche/grüne Technologie, wobei die Schalenmaterialien mit den in der Kautschukverarbeitung üblichen Füll- und Zuschlagstoffen in aller Regel kompatibel sind.

[0011] Als Verfahren zum Herstellen der beschichteten Schwefelpartikel eignen sich nasschemische bzw. kolloidchemische Methoden, bei denen der Schwefel mit Hilfe geeigneter Tenside als wässrige Suspension dispergiert wird. Dabei wird die Kapselformierung bevorzugt über einen Selbstformierungsmechanismus bereits in der Suspension eingeleitet und realisiert. Bei der ”kolloidchemischen” Route werden in einer wässrigen Suspension (ggf. entsprechend organisch modifizierter) Silica-Nanopartikel von typischerweise 10 bis 50 nm, vorzugsweise etwa 20 nm Durchmesser mit Hilfe elektrostatischer Kräfte auf die Oberfläche der Schwefelpartikel dirigiert und dort kondensiert. Die Abstimmung erfolgt dabei durch die Auswahl geeigneter Tenside (kationisch, neutral) und des geeigneten pH-Regimes. So kann durch Einsatz eines kationischen Tensids (z. B. CTAC, Cetyltrimethylammoniumchlorid) in einem weiten pH-Bereich (4–12) eine gegennamige Oberflächenladung des Schwefels (+) und der SiO_2-Partikel (–) eingestellt werden, die eine gezielte Lenkung der Nanopartikel auf die Schwefeloberfläche ermöglicht. Alternativ können durch Verschiebung des pH-Bereichs in Richtung des isoelektrischen Punktes der SiO_2-Partikel, z. B. durch Zugabe von Essigsäure nach dem Zusammenmischen aller Komponenten, die Nanopartikel ausgefällt und im Verbund auf eine neutrale Schwefeloberfläche gezwungen werden. Als Beispiel für ein hierbei einsetzbares neutrales Tensid sei Tergitol TMN-6 der Fa. Aldrich (mit der Zusammensetzung $C_{12}H_{25}O[CH_2CH_2O]_nH$) genannt.

[0012] Anschließend wird die Suspension getrocknet. Dabei können die beschichteten Schwefelpartikel direkt aus der Lösung durch einfache Separationstechniken wie Sedimentation, Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt, ggf. gewaschen und getrocknet werden. Eine Temperaturerhöhung beim Trocknungsschritt, typischerweise zwischen 40 bis 110°C, kann zur Nachkondensation und Nachvernetzung der Verkapselung genutzt werden. Alternativ können gängige technische Verfahren wie Sprühtrocknung oder Wirbelschichttrocknung hilfreich sein. In diesen Verfahren wird die Suspension zerstäubt, z. B. in Tröpfchen mit Durchmessern von 5 bis 50 µm, wobei sich an die ggf. noch nicht vollständig verkapselten Schwefelteilchen Tröpfchen des wässrigen Suspensionsmediums haften. Diesen wird sodann im Trocknungsprozess schlagartig Wasser entzogen. Da hierbei die Bildung von Hohlräumen nicht immer zuverlässig vermieden werden kann, sollte ein schalenförmiges Wachstum von Kieselsäureheteropolykondensat um die Schwefelteilchen vorangehen. Dies geschieht, wenn die Kapselbildung wie oben dargestellt bereits in der Suspension eingeleitet wird bzw. wurde. Auf diese Weise wird die genannte Gefahr der Hohlraumbildung vermieden, die sowohl die mechanische Stabilität der Hülle beeinträchtigen als auch dem Freisetzungsmechanismus entgegenstehen könnte.

[0013] Wird ein Herstellungsweg über die Sprühtrocknung gewählt, können statt kationischer oder neutraler Tenside auch anionische Tenside verwendet werden, beispielsweise SDS (Natriumdodecylsulfat). Bei diesem Verfahren wird nämlich eine Einengung und sodann Auftrocknung der Nanopartikel auf den Schwefelpartikeln erzwungen. Anionische Tenside haben den Vorteil, dass die Suspensionen stabiler sind, weil alle Teilchen sich letztlich abstoßen. Diese Stabilität bedeutet, dass die Gefahr der unerwünschten Aggregatbildung reduziert und die Sedimentationsneigung der suspendierten kleinen Schwefelteilchen (Dichte ca. 2,07 g/cm^3) weniger ausgeprägt ist. Dies ist wiederum für die Sprühtrocknung besonders vorteilhaft, weil dort der Schwefel durch Zuleitungen und Ventile und Düsen gefördert werden muss und diese zusetzen kann.

[0014] Die Kapselbildung erfolgt bei Raumtemperatur, kann aber auch forciert werden durch Temperaturerhöhung. Insbesondere kann im Rahmen der kolloidchemischen Route die wässrige Schwefel-Kieselsol-Tensid-Dispersion gekocht werden.

[0015] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Beschichtungsvorgang in einem Autoklaven, z. B. bei 130°C, ausgeführt. Dabei kann das zunächst ungleichmäßig geformte Mahlschwefelgranulat in ein und demselben Gefäß aufgeschmolzen und in situ beschichtet werden. Das Beschichtungsreagens fungiert dabei zunächst als Abstandshalter, indem es ein Zusammenschmelzen der Schwefelpartikel unterbindet. Das Resultat sind abgerundete Schwefel”knollen” oder sphärische Schwefelkugeln mit einer fest anhaftenden Kieselsäurepolykondensat-(Silica-)Beschichtung, die aufgrund ihrer Geometrie besonders gut für die Einarbeitung in die Kautschukmassen geeignet sind.

[0016] Den wässrigen Dispersionen können Verarbeitungshilfen wie z. B. PEO (Polyethylenoxid) zugesetzt werden, die die Sedimentationsgeschwindigkeit des Schwefels reduzieren und damit die Stabilität der Dispersion oder das Förderverhalten z. B. bei der Sprühtrocknung (weiter) verbessern.

[0017] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich gekapselte Schwefelpartikel mit Durchmessern im Bereich von 0,05 bis 200 µm, typischerweise 0,1 bis 100 µm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 µm herstellen. Die Schichtdicke kann im Bereich von 0,05 bis 50 µm, typischerweise 0,1 bis 20 µm variiert werden, wobei ein Bereich von 0,2 bis 5 µm bevorzugt ist (dickere Partikel werden in der Regel mit einer dickeren Schicht in der oberen Hälfte des angegebenen Bereichs, dünnere mit einer dünneren Schicht in der unteren Hälfte des angegebenen Bereichs versehen). Die entscheidenden Stellgrößen hierfür sind die Menge und insbesondere Konzentration der eingesetzten Beschichtungslösung und die Wahl des Prozesses (Selbstformierung, Sprühtrocknung und Kombination von beiden Prozessen). Es ist günstig, wenn der Schwefel-Gehalt möglichst groß gewählt wird, insbesondere mit ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt in der Suspension. Die größten Schichtdicken lassen sich über Sprühtrocknung erzielen, wobei die Konzentrationsverhältnisse in der Suspension entscheidend sind. So kann z. B. die SiO_2-Konzentration des Kieselsols bezogen auf den Schwefelgehalt im Bereich von typischerweise 0,1 bis 2 Gewichtsteile pro Gewichtsteil Schwefel variiert werden. Bei vergleichbarer Dichte des Schwefels (2, 07 g/cm^3) und der Schale (2,2 g/cm^3) ergeben sich daraus entsprechende Durchmesserverhältnisse von Hülle und Kern. Weitere Einstellmöglichkeiten ergeben sich über die Wahl der Verkapselungszeit, der Konzentrationsverhältnisse, des pH-Werts und der Temperatur, die der Fachmann ohne weiteres in den geeigneten Bereichen variieren kann.

[0018] Das resultierende, im Gegensatz zum unbehandelten Schwefel klebfreie, mikroskalige verkapselte Schwefelpulver fällt als Granulat bzw. Schüttgut an. Es besitzt ein gutes Schüttverhalten, hat im Wesentlichen immer noch die Partikelgröße des eingesetzten Schwefelpulvers und kann im Bedarfsfall z. B. zur Herstellung staubfreier redispergierbarer Pulver im Wirbelschichttrockner weiter behandelt werden.

[0019] Die Verkapselung erfüllt eine wirksame Barrierewirkung, wie durch Extraktionstests mit einer Soxhletapparatur unter Bedingungen gezeigt wurde, die den Bedingungen während der Kautschukvernetzung soweit wie möglich nachempfunden sind. Die Verkapselung bleibt auch nach starker mechanischer Beanspruchung intakt, wie die durchgeführten Versuche zeigen konnten. Die Kapsel lässt sich andererseits großflächig absprengen, was durch Elektronenbeschuss unter dem REM gezeigt werden konnte. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Freisetzungsmechanismus auch in der Kautschuk-Matrix funktionieren wird.

[0020] Anwendbar ist die vorliegende Erfindung in allen Bereichen der kautschukverarbeitenden Industrie. Insbesondere bietet sich der Einsatz in der Reifenindustrie an.

[0021] Die Erfindung ermöglicht demnach eine verbesserte Produktqualität und Produktsicherheit von Kautschukprodukten zu einem günstigen Preis, wenn man die Kosten mit denjenigen des Einsatzes von amorphem Schwefel vergleicht. Gegenüber der Verwendung von deutlich kostengünstigerem kristallinem Schwefel ergibt sich dagegen der Vorteil, dass ein Ausblühen des Schwefels verhindert wird, wie bereits oben angesprochen. Für die Verkapselung kommen kostengünstige Edukte zum Einsatz, und es handelt sich um eine wasserbasierte grüne Technologie.

[0022] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen verkapselten Schwefelpartikel liegt in der Möglichkeit, lagerstabile Schwefel-Kautschuk-Fertigmischungen herzustellen, die den Kautschuk-Verarbeitern weitere Möglichkeiten zur Vereinfachung der Produktionsabläufe und zur Erhöhung der Kosteneffizienz, erhöhte Produktqualität und Produktsicherheit ermöglichen.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1:

Schwefelverkapselung auf Basis von Kieselsol mit Hilfe unterstützender Sprühtrocknung

Zusammensetzung der Sprühlösung und Durchführung des Sprühversuchs:

[0023] 40 g Mahlschwefel werden mit 2 ml SDS in 60 ml Wasser dispergiert. 100 ml Köstrosol 2040 entsprechend 40 g SiO_2 werden unter Rühren zugeben. Der Schwefel wird weiterhin durch kontinuierliches Rühren in der Schwebe gehalten. Nach 30 Minuten wird die Mischung mit einem Büchi-Laborsprühtrockner unter Einhaltung der folgenden Sprühparameter: 150°C (Einlasstemperatur), 90°C (Ausgangstemperatur) versprüht. Die Suspension zeigt im Gegensatz zu einer reinen Schwefelsuspension in Wasser stabiles Förderverhalten (aufgrund der hohen Dichte des Schwefels (2,07 im Vergleich zu reinem Wasser (rd. 1)) würde dieser in einer reinen Schwefelsuspension in den Förderleitungen nämlich sedimentieren und die Düsen zusetzen). Die Stabilisierung des Förderverhaltens wird einerseits bewirkt durch das Tensid SDS (Abstoßung), andererseits durch eine hohe Sol-Konzentration (das 40 gew.-%ige Köstrosol hat eine Dichte von rd. 1,28, was den Dichte-

unterschied zu Schwefel merklich reduziert, und außerdem eine im Vergleich zu Wasser rd. 40-fach höhere Viskosität (40 mPas), wodurch die Sedimentationsgeschwindigkeit ebenfalls reduziert wird). Die Viskosität kann zusätzlich durch Verarbeitungshilfen wie PEO erhöht werden. Man erhält ein feines, klebefreies, rieselfähiges Pulver. Das Verhältnis von Schalendicke zu Radius (ermittelt durch Rasterelektronenmikroskopie) lag bei etwa 1:5.

[0024] Variationsmöglichkeiten: Will man z. B. ein Verhältnis Schalendicke: Radius von etwa 1:30 erzielen, wählt man für eine angenommene kugelförmige Partikelgeometrie die Konzentrationen so, dass sich 5 g SiO_2-Nanopartikel auf 50 g Schwefel ergeben bei 58 ml Wasser und 0,56 g Tensid (SDS).

[0025] In Fig. 1 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einzelner Schwefelpartikel gezeigt; links sieht man unverkapselten Schwefel, in der Mitte und rechts gekapselten Schwefel in zwei verschiedenen Schalendicken (ca. 0,2 µm bzw. 1 µm, bestimmt mittels Rasterelektronen-Mikroskopie), hergestellt durch die vorstehend erläuterte Sprühtrocknung. Die Schichtdicken wurden variiert durch die Änderung der Konzentration der Beschichtungslösung (des Sols), also durch das Verhältnis von SiO_2-Partikeln zu Schwefelpartikel.

Beispiel 2:

Schwefelverkapselung auf Basis von Kieselsol durch Selbstformierung unter erhöhter Temperatur

Ausgangsmaterialien: 95 ml Wasser, 0,120 ml Tensid CTAC, 60 g Mahlschwefel, 15 g Köstrosol 2040 (entsprechend 6 g SiO_2)

[0026] Das Wasser wurde vorgelegt und unter Rühren mit einem KPG-Rührer wurde CTAC zugegeben. Nach ca. 5 min Rühren erfolgte die Schwefelzugabe; unter weiterem Rühren wurde die Köstrosol-Dispersion zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Reflux gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtrieren und Gefriertrocknung. Man erhielt ein feines, rieselfähiges Pulver, für das der mittlere Durchmesser der Teilchen durch Fraunhofer-Beugung mit rd. 25 µm ermittelt wurde. Die Schalendicke (Silicathülle), nachgewiesen mittels Rasterelektronen-Mikroskopie an Bruchkanten (z. B. zermörserter Partikel oder durch den Elektronenstrahl aufgesprengter Kapseln) betrug ca. 50–100 nm. Zusätzlich wurde über EDX (Energie-dispersive Röntgenspektroskopie) die Elementzusammensetzung der Probe ermittelt.

[0027] Fig. 2 zeigt Schwefelpartikel, die mit Hilfe des Verfahrens gemäß Beispiel 2 verkapselt wurden.

Beispiel 3:

Schwefelverkapselung auf Basis von Kieselsol mittels Selbstformierung durch Autoklavieren

Ausgangsmaterialien: 95 ml Wasser, 0,3 ml Tensid, z. B. Tergitol TMN 6, 60 g Mahlschwefel, 15 g Köstrosol 2040 (entsprechend 6 g SiO_2)

[0028] Das Wasser wurde vorgelegt und unter Rühren mit einem KPG-Rührer wurde CTAC zugegeben. Nach ca. 5 min Rühren erfolgte die Schwefelzugabe; unter weiterem Rühren wurde die Köstrosol-Dispersion zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 1 h bei 130°C autoklaviert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtrieren und Gefriertrocknung. Man erhielt knollenartig abgerundete, beinahe kugelförmige Schwefelpartikel mit Silicathülle mit einem mittleren Durchmesser von ca. 20 µm und einer Silicatschicht-Dicke im Bereich von ca. 100 nm.

[0029] Fig. 3 zeigt durch gemäß diesem Autoklavier-Verfahren sphärisch transformierte und gekapselte Schwefelpartikel.

[0030] Anhand von Extraktionsuntersuchungen mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur lässt sich zeigen, dass die SiO_2-Verkapselung im Vergleich zum nicht gekapselten Schwefel einen signifikanten Rückhalte- bzw. Verzögerungseffekt bewirkt, wie aus Fig. 4 ersichtlich, in der der Prozentsatz des Schwefelrückstand nach einstündiger Extraktion unbehandelter Schwefelteilchen (links) sowie durch Refluxieren gemäß Beispiel 2 (Mitte) bzw. gekapselt durch Autoklavieren gemäß Beispiel 3 (rechts) gezeigt ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 99/27013 [**0004**]
- DE 102005035388 A [**0004**]

Patentansprüche

1. Beschichtete Schwefelteilchen, gekennzeichnet durch
– einen Durchmesser der Schwefelpartikel zwischen 0,05 und 200 µm,
– einer Beschichtung in einer Dicke von 0,05 bis 50 µm,
wobei die Beschichtung zu mindestens 80 Gew.-% aus anorganischen Komponenten besteht und einen Anteil kurzkettiger Alkylgruppen von maximal bis zu 20 Gew.-% aufweisen kann.

2. Beschichtete Schwefelteilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung die Teilchen vollständig umhüllt.

3. Beschichtete Schwefelteilchen nach Anspruch 1 oder 2, die nicht-klebend und schüttfähig sind.

4. Beschichtete Schwefelteilchen nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Beschichtung bis zu einer Temperatur von mindestens 200°C, vorzugsweise von mindestens 250°C nicht schmilzt.

5. Beschichtete Schwefelteilchen nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin der anorganische Anteil der Beschichtung zu 50 bis 100 Gew.-% ein organisch modifiziertes oder ein nicht organisch modifiziertes Kieselsäurepolykondensat ist, das neben Silicium weitere Metallatome enthält oder das frei ist von solchen Metallatomen.

6. Beschichtete Schwefelteilchen nach Anspruch 5, worin das Kieselsäurepolykondensat mit maximal 10 Gew.-% C_1-C_3-Alkylketten modifiziert ist, die über Kohlenstoffatome an Siliciumatomen gebunden sind.

7. Beschichtete Schwefelteilchen nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das Kieselsäurepolykondensat aus einem silicatischen Sol oder Wasserglas besteht oder erzeugt wurde.

8. Beschichtete Schwefelteilchen nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen eine annähernd sphärische Form besitzen.

9. Verfahren zum Herstellen beschichteter Schwefelteilchen nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
– Schwefelteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,05 und 200 µm sowie ein Kieselsol oder Wasserglas in Wasser oder einem wässrigen Suspensionsmittel suspendiert/dispergiert und mit einem Dispersionsmittel gerührt werden, derart, dass die Schwefelteilchen in der Schwebe gehalten werden, und
– die Mischung anschließend getrocknet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren der Suspension/Dispersion bei Raumtemperatur erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Suspension/Dispersion unter Rückfluss zum Sieden gebracht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension/Dispersion nach 2 bis 5 min Rühren in einem Autoklaven für einen Zeitraum von vorzugsweise 30 min bis zu 2 Stunden auf über 120°C erhitzt wird, bevor die Mischung getrocknet wird.

13. Verfahren nach einem der Anspruch 9 bis 12, worin der Trocknungs-Schritt eine Sprühtrocknung ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, worin der Trocknungs-Schritt Filtrieren und/oder Gefriertrocknen umfasst.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Schwefels in der Suspension/Dispersion bei ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffanteil in der Suspension, beträgt.

16. Verwendung eines Pulvers, bestehend aus oder enthaltend beschichtete Schwefelteilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, zum Überführen einer plastischen Kautschuk-Masse in die vernetzte, elastomere Phase.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

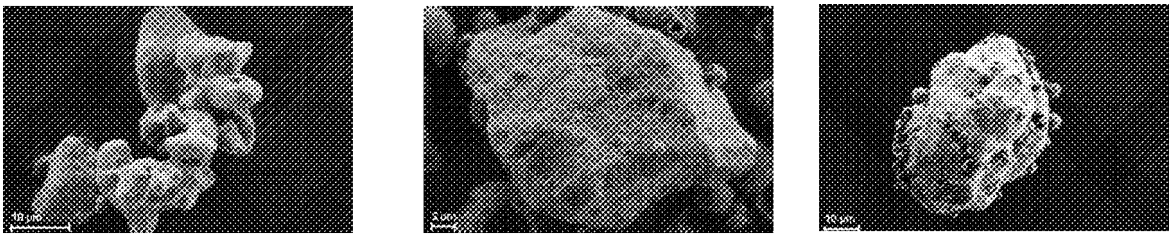


Fig. 1

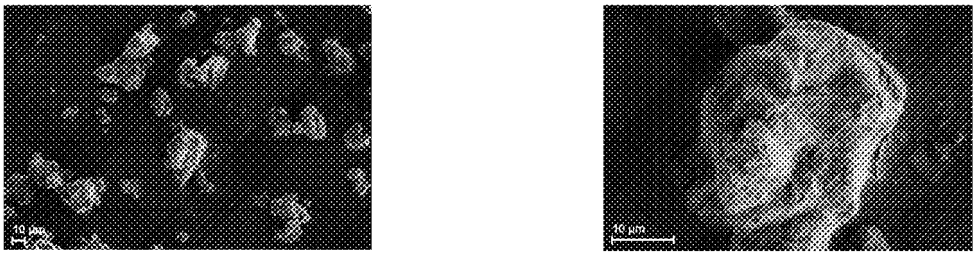


Fig. 2

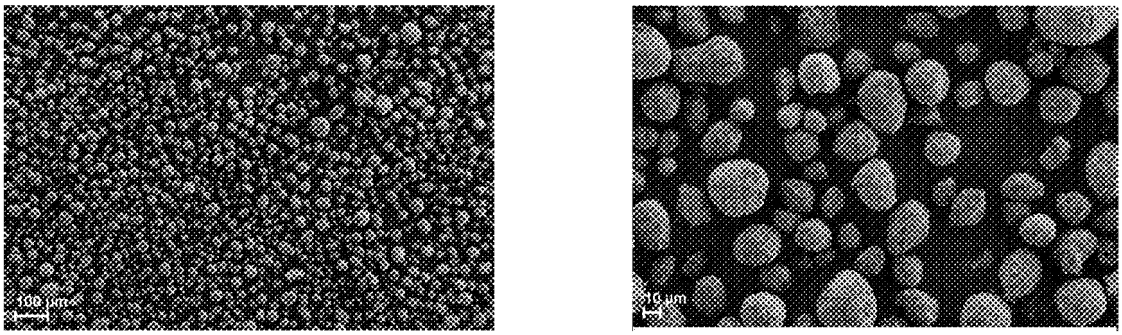


Fig. 3

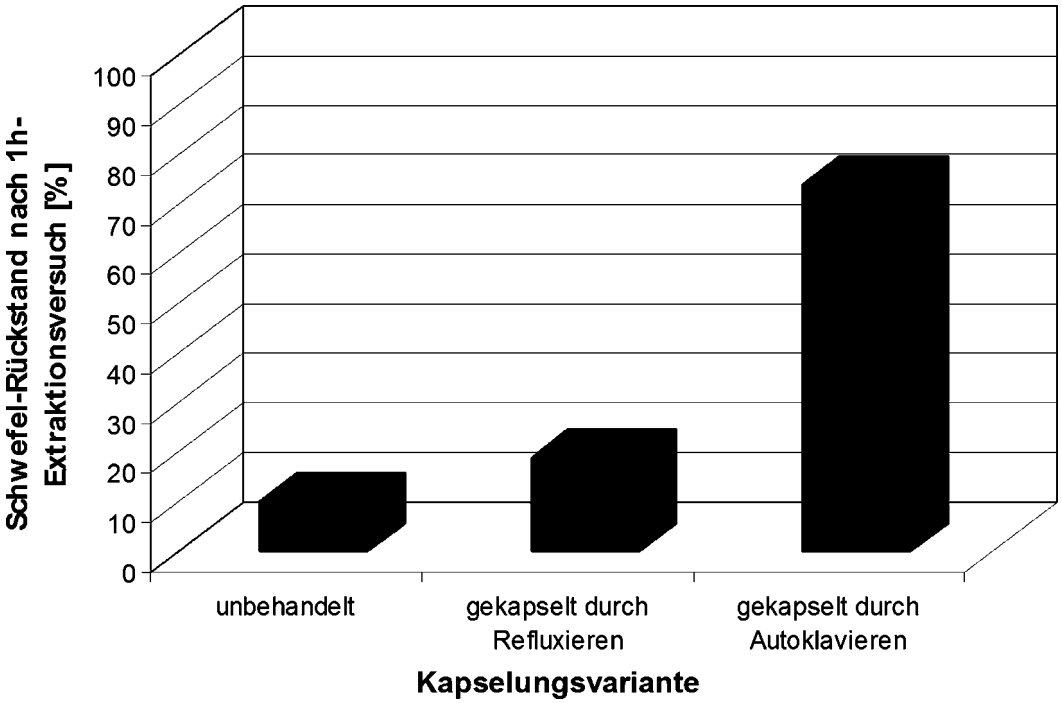

Schwefel-Rückstand nach 1h-Extraktionsversuch [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
unbehandelt
gekapselt durch Refluxieren
gekapselt durch Autoklavieren
Kapselungsvariante

Fig. 4