

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **239 600 A5**

4(51) C 08 K 9/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | AP C 08 K / 281 622 3 | (22) | 10.10.85 | (44) | 01.10.86 |
| (31) | P3437473.6 | (32) | 12.10.84 | (33) | DE |

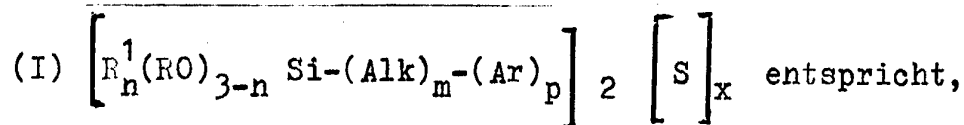
| | |
|------|---|
| (71) | siehe (73) |
| (72) | Kerner, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DE; Kleinschmidt, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DE; Parkhouse, Alan, GB; Wolff, Siegfried, Dipl.-Chem., DE |
| (73) | Degussa AG, 6450 Hanau 1, DE |

(54) Verfahren zur Herstellung von synthetischen silikatischen Füllstoffen

(57) Die Erfindung betrifft die Modifizierung von synthetischen, silikatischen Füllstoffen mit wasserunlöslichen, schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen. Die Füllstoffe werden zu diesem Zweck in eine wäßrige Suspension überführt und mit den Organosiliciumverbindungen gegebenenfalls in Gegenwart eines Emulgators behandelt. Die so modifizierten Füllstoffe führen in vulkanisierten Kautschukmischungen zu einer deutlichen Verbesserung der gummitechnischen Eigenschaften.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen, silikatischen Füllstoffen, an der Oberfläche modifiziert mit mindestens einer Organosiliciumverbindung, die wasserunlöslich ist und der Formel (I)



in der bedeuten:

R und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, R eine C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Alkoxigruppe,

n: 0, 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, der p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und

x: eine Zahl von 2 bis 8, **gekennzeichnet dadurch, daß man**

a) bis zu 80 Gew.-% mindestens eine Organosiliciumverbindung gemäß der Formel (I) in Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz

b) diese Emulsion mit der wäßrigen Suspension eines silikatischen, synthetischen Füllstoffs bei einer Temperatur von 10°C bis 50°C unter Rühren vermischt, daß in der Suspension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosiliciumverbindung(en) gemäß Formel (I), bezogen auf den Füllstoff, enthalten sind,

c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100°C aufheizt und

d) nach Ablauf von 10 bis 120 min den Füllstoff abfiltriert und bei 100 bis 150°C trocknet oder die Suspension sprühtrocknet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen silikatischen Füllstoffen, die mit Organosiliciumverbindungen modifiziert sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Füllstoffe werden angewandt in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, oxidische Oberflächen mit Organosiliciumverbindungen zu behandeln, um durch diese Vorbehandlung den Verbund zwischen oxidischem Füllstoff und organischen Polymeren unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung und damit die verstärkenden Eigenschaften der Füllstoffe in den Polymeren zu verbessern.

Zu diesem Zweck kann man z. B. die betreffende Organosiliciumverbindung in einem organischen Lösungsmittel auflösen und mit dieser Lösung anschließend z. B. Clays behandeln (US-PS 3227675 Huber).

Aus der US-PS 3567680 ist bekannt, in Wasser suspendierte Kieselsäure mit Mercapto- und Aminosilanen zu modifizieren. Die betreffenden Organosiliciumverbindungen sind jedoch in den für die Modifizierung nötigen Mengen wasserlöslich, so daß auch in diesem Fall die Behandlung des Füllstoffes aus einer Lösung heraus erfolgt.

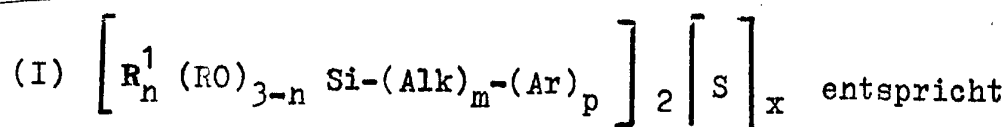
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von synthetischen silikatischen Füllstoffen, die mit Organosiliciumverbindungen modifiziert sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit wasserunlöslichen Organosiliciumverbindungen modifizierte, mit Kautschuken verträgliche synthetische silikatische, feinteilige Füllstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung zu finden, bei denen man trotz der Wasserunlöslichkeit lösungsmittelfrei in wäßriger Phase arbeiten kann.

Erfindungsgemäß werden mit Kautschuken verträgliche, synthetische silikatische Füllstoffe hergestellt, an der Oberfläche modifiziert mit mindestens einer Organosiliciumverbindung, die wasserunlöslich ist und der Formel (I)



in der bedeuten:

R und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können, R eine C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Alkoxigruppe, n: 0, 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1

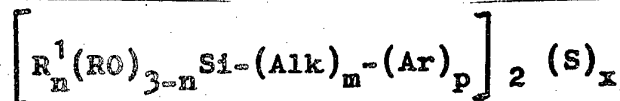
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 A-Atomen

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleichzeitig 0 bedeuten und

x: eine Zahl von 2 bis 8.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere ein Verfahren zur Herstellung der modifizierten synthetischen silikatischen Füllstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) bis zu 80 Gew.-% mindestens einer wasserunlöslichen Organosiliciumverbindung mit der Formel I



in Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz,

b) diese Emulsion mit der wäßrigen Suspension eines synthetischen silikatischen, feinteiligen Füllstoffes oder einer Mischung verschiedener Füllstoffe bei einer Temperatur von 10 bis 50°C, unter Rühren vermischt, daß in der Suspension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosiliciumverbindung(en), bezogen auf den Füllstoff, enthalten sind.

c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100°C, bevorzugt von 60 bis 80°C aufheizt,

d) und nach Ablauf von 10 bis 120 min, bevorzugt von 30 bis 60 min, den modifizierten Füllstoff abfiltriert und bei Temperaturen von 100 bis 150°C, bevorzugt von 105 bis 120°C, trocknet oder die Suspension sprühtrocknet.

Die Organosiliciumverbindungen mit der Formel I können einzeln oder auch als Gemisch verschiedener Verbindungen in Wasser emulgiert werden. Beläuft sich die Gesamtmenge dieser Verbindungen nach der Vermischung mit der Suspension auf weniger als 3 Gew.-% (bezogen auf die wäßrige Suspension), wird eine oberflächenaktive Substanz zur Unterstützung der Emulsionsbildung zugesetzt.

Dies ist bei Konzentrationen der Organosiliciumverbindung(en) ab 3 Gew.-% nicht mehr notwendig, obwohl es hilfreich sein kann.

Man stellt die Emulsion bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen geeignet, die bis zum Siedepunkt der wäßrigen Emulsion reichen.

Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in der hergestellten Emulsion beläuft sich auf 10 bis 80 Gew.-% bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Emulsion.

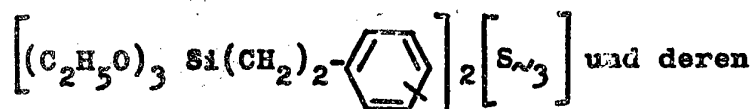
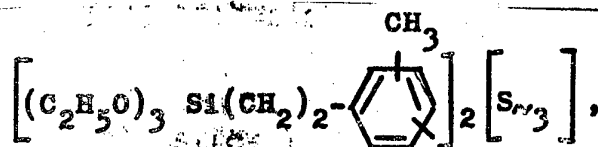
Der pH-Wert der Emulsion liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.

Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:

Nach dem Vermischen der Emulsion (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung der Organosiliciumverbindung(en).

Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen Wasser und Organosiliciumverbindung bestehen. Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organosilane sind die z. B. nach der BE-PS 787 691 herstellbaren, Bis-(trialkoxysilyl-alkyl)-oligosulfide wie Bis-(trimethoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-i-propoxy- und -tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis-(2-tri-methoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxy-äthyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tri-n-butoxy- und -tri-i-butoxy-silyl-propyl) oligosulfide und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw. bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden Bis(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfide, die entsprechenden Bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfide. Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy- und -tripropoxysilylpropyl)-oligosulfide, und zwar die Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die Triäthoxyverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen gesättigten Alkylrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Speziell geeignet sind auch die Silane mit der folgenden Strukturformel



Methoxianaloge, herstellbar nach der DE-AS 2558 191.

Als oberflächenaktive Substanzen finden bevorzugt nichtionogene, kationische und anionische Tenside Verwendung. Ihre Konzentration in der Emulsion beträgt 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%. Beispiele für derartige Tenside sind Alkylphenolpolyglycolether, Alkylpolyglycolether, Polyglycole, Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate, Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

Die zu modifizierenden synthetischen Füllstoffe, auch als Gemisch von zwei oder mehr dieser Füllstoffe, sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe. Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung in das Vorhandensein von OH-Gruppen

an der Oberfläche der Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxygruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt sich um synthetische silikatische Füllstoffe, die mit Kautschuken verträglich sind, und die für diese Verwendung notwendige Feinteiligkeit aufweisen.

Als synthetische Füllstoffe sind besonders feinteilige gefällte Kieselsäuren und pyrogen gewonnene Kieselsäuren geeignet.

— Die Emulsion wird in derartigen Mengen mit der Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration der Organosiliciumverbindung 0,3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,75 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Füllstoffmenge beträgt.

Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,3 bis 15 Gew.-% bevorzugt 0,75 bis 6 Gew.-% der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.

Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen, die nach den üblichen Verfahren in der Gummiindustrie hergestellt werden.

Eine nachteilige Wirkung der auf den Füllstoffoberflächen eventuell adsorbierten oberflächenaktiven Substanzen ist nicht festzustellen.

Zu den geeigneten Kautschukarten zählen alle noch Doppelbindungen enthaltende und mit Schwefel sowie Vulkanisationsbeschleuniger(n) zu Elastomeren vernetzbare Kautschuke und deren Gemische. Insbesondere sind dies die halogenfreien Kautschukarten, vorzugsweise sogenannte Dien-Elastomere. Zu diesen Kautschukarten zählen beispielsweise, gegebenenfalls ölgestreckte, natürliche und synthetische Kautschuke, wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Äthylen, Propylen und zum Beispiel nichtkonjugierten Dienen. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Äthylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke. Vorzugsweise werden Naturkautschuke und Polyisopren-Kautschuke eingesetzt und zwar allein oder in Mischungen miteinander und/oder jeweils in Mischung mit den obengenannten Kautschuken.

Der modifizierte Füllstoff wird in der Menge zugemischt, daß der Gewichtsanteil der auf ihm enthaltenen Organosiliciumverbindung zwischen 0,3 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,75 und 6 Gew.-%, bezogen auf den Kautschukanteil, liegt.

Dabei ist natürlich der vorgeschriebene Gesamtanteil des Füllstoffs in der vulkanisierbaren Kautschukmischung zu beachten. Das bedeutet, daß sowohl die Gesamtmenge des einzusetzenden Füllstoffs als auch eine Teilmenge modifiziert sein kann. Im letzteren Fall ist der noch fehlende Teil dann in nicht modifizierter Form zuzumischen.

Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füllstoffe führen in den vulkanisierten Kautschukmischungen zu einer deutlichen Verbesserung der gummitecnischen Eigenschaften im Vergleich zu Mischungen ohne modifizierte Füllstoffe. Die modifizierten Füllstoffe werden in folgenden Kautschukmischungen getestet:

Testrezeptur 1 — Naturkautschuk

| | |
|------------------|-----|
| RSS 1, ML 4 = 67 | 100 |
| Füllstoff | 50 |
| ZnO, RS | 4 |
| Stearinsäure | 2 |
| Vulkacit CZ | 2 |
| Schwefel | 2 |

Testrezeptur 2 — SBR 1500

| | |
|----------------|---|
| Buna Hüls 1500 | 100 |
| Füllstoff | 50 |
| ZnORS | 4 |
| Stearinsäure | 2 |
| Vulkacit CZ | 2,25 (N-Cyclohexyl-2-benzo-thiazolsulfenamid) |
| Schwefel | 2 |

Bei dem verwendeten Emulgator, der Organosiliciumverbindung und den Füllstoffen handelt es sich um folgende Produkte:

Emulgator

Marlowet GFW = Alkylphenolpolyglycoether.

Organosiliciumverbindung

Si 69 = Bis-(3-triethoxisilylpropyl)-tetrasulfan.

Füllstoffe

Ultrasil VN 3 — Gefällte Kieselsäure

Aerosil 130V — Pyrogene Kieselsäure

Zur Beurteilung der gummitecnischen Eigenschaften der Vulkanisate werden folgende Werte ermittelt:

| | |
|------------------------|------------------|
| Mooney-Viskosität | gemäß DIN 53 523 |
| Zugfestigkeit | gemäß DIN 53 504 |
| Spannungswert = Modul | gemäß DIN 53 504 |
| Weiterreißwiderstand | gemäß DIN 53 507 |
| Firestone Ball Rebound | gemäß AD 20 245 |
| Shore-A-Härte | gemäß DIN 53 505 |
| Abriebwiderstand | gemäß DIN 53 516 |

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zu einer wäßrigen Tensidlösung mit einer Konzentration von 40 g/l wird unter starkem Rühren Si 69 zugegeben, so daß die Konzentration an Si 69 in der gebildeten Emulsion 90 g/l beträgt. Sofort nach der Zubereitung wird diese Emulsion in eine Suspension von 1,5 kg Aerosil 130 V in 50 kg Wasser bei 40°C unter Rühren gegeben.

Die Suspension wurde auf 85°C aufgeheizt, anschließend filtriert und getrocknet. In einem Versuch wurde auf das Aufheizen verzichtet. Das getrocknete Material wurde zuerst auf einer Zahnscheibenmühle und anschließend auf einer Stiftmühle vermahlen.

Beispiel 2

Die Vorgehensweise erfolgte analog Beispiel 1.

Als Emulgator wurde Marlowet GFW eingesetzt. Es wurden 3,0 Gewichtsteile Silan auf 100 Gewichtsteile Ultrasil VN 3 aufgebracht. Das hiermit erhaltene Produkt wurde wiederum in Natur- und Synthetikgummi eingearbeitet.

Ergebnisse

Die Tabellen 1–4 zeigen die erhaltenen Resultate. Es kann festgestellt werden, daß für das wasserunlösliche Si 69 eine Modifizierung des Füllstoffs nach dem Naßverfahren mit Emulgator eine Erhöhung der gummitecnischen Eigenschaften gegenüber dem nichtmodifizierten Füllstoff erzielt wird.

In Naturkautschuk werden durch Einsatz von mit Si 69 modifiziertem Aerosil 130 V bzw. Ultrasil VN 3 Mischungsplastizität, Zerreißeigenschaft, Modul, Einreißeigenschaft, Rückprallelastizität und Abriebwiderstand deutlich verbessert.

Beim Buna Hüls 1500 Synthetikgummi sind durch Einsatz von o. g. mit Si 69 modifizierten Kieselsäuren Erhöhungen in Modul, Rückprallelastizität und Abriebwiderstand zu verzeichnen. Im Falle mit Si 69 modifiziertem Aerosil 130 V bzw. Ultrasil VN 3 in Buna Hüls 1500 wird die Mischungsplastizität verbessert, während Einsatz von mit Si 69 silanisiertem VN 3 zusätzlich zu einer Zerreißeigenschaftserhöhung führt.

Beispiel 3: Modifizierte pyrogene Kieselsäure in Naturkautschuk

Tabelle 1:

| | 1 | 2 |
|--|------------------------|------|
| RSS 1, ML 4 = 67 | 100 | 100 |
| Aerosil 130 V | 50 | — |
| Mit Si 69 modifiziertes Aerosil (6 GT auf 100 GT Aerosil) | — | 50 |
| ZnO, RS | 4 | 4 |
| Stearinsäure | 2 | 2 |
| Vulkacit CZ | 2 | 2 |
| Schwefel | 2 | 2 |
| ML 4 100°C | (Punkte) 145 | 78 |
| Zerreißeigenschaft | (MPa) 15,1 | 23,9 |
| Spannungswert 300 % | (MPa) 3,1 | 9,4 |
| Bruchdehnung | (%) 700 | 560 |
| Weiterreißeigenschaft | (N/mm) 14 | 38 |
| Firestone Ball Rebound | (%) 50,4 | 59,5 |
| Shore Härte | (Grad) 70 | 62 |
| Abrieb | (mm ³) 222 | 123 |

Beispiel 4: Modifizierte pyrogene Kieselsäure in Synthetikgummi

Tabelle 2:

| | 1 | 2 |
|--|------------------------|------|
| Buna Hüls 1500 (SBR) | 100 | 100 |
| Aerosil 130 V | 50 | — |
| Mit Si 69 modifiziertes Aerosil (6 GT auf 100 GT Aerosil) | 50 | — |
| ZnO, RS | 4 | 4 |
| Stearinsäure | 2 | 2 |
| Vulkacit CZ | 2,25 | 2,25 |
| Schwefel | 2 | 2 |
| ML 4 100°C | (Punkte) 170 | 127 |
| Zerreißeigenschaft | (MPa) 17,9 | 17,8 |
| Spannungswert 300 % | (MPa) 4,2 | 12,0 |
| Bruchdehnung | (%) 670 | 390 |
| Weiterreißeigenschaft | (N/mm) 23 | 10 |
| Firestone Ball Rebound | (%) 44,4 | 45,4 |
| Shore Härte | (Grad) 74 | 67 |
| Abrieb | (mm ³) 134 | 82 |

Beispiel 5: Modifizierte gefällte Kieselsäure in Naturkautschuk

Tabelle 3:

| | 1 | 2 |
|---|------|------|
| RSS 1, ML 4 = 67 | 100 | 100 |
| Ultrasil VN 3 | 50 | — |
| Mit Si 69 modifiziertes VN 3 (3 GT auf 100 GT Ultrasil VN 3) | — | 50 |
| ZnO, RS | 4 | 4 |
| Stearinsäure | 2 | 2 |
| Vulkacit CZ | 2 | 2 |
| Schwefel | 2 | 2 |
| ML 4 100°C | 160 | 121 |
| Zerreißfestigkeit (MPa) | 15,8 | 17,9 |
| Spannungswert 300 % (MPa) | 3,9 | 5,9 |
| Bruchdehnung (%) | 640 | 580 |
| Weiterreißwiderstand (N/mm) | 11 | 22 |
| Firestone Ball Rebound (%) | 57,5 | 60,2 |
| Shore Härte (Grad) | 64 | 63 |
| Abrieb (mm ³) | 218 | 174 |

Beispiel 6: Modifizierte gefällte Kieselsäure in Synthesekautschuk

Tabelle 4:

| | 1 | 2 |
|---|------|------|
| Buna Hüls 1500 (SBR) | 100 | 100 |
| Ultrasil VN 3 | 50 | — |
| Mit Si 69 modifiziertes VN 3 (3 GT auf 100 GT Ultrasil VN 3) | — | 50 |
| ZnO, RS | 4 | 4 |
| Stearinsäure | 2 | 2 |
| Vulkacit CZ | 2,25 | 2,25 |
| Schwefel | 2 | 2 |
| ML 4 100°C | 144 | 125 |
| Zerreißfestigkeit (MPa) | 12,8 | 16,5 |
| Spannungswert 300 % (MPa) | 3,7 | 8,5 |
| Bruchdehnung (%) | 630 | 470 |
| Weiterreißwiderstand | 18 | 11 |
| Firestone Ball Rebound (%) | 42,9 | 47,6 |
| Shore Härte (Grad) | 65 | 67 |
| Abrieb (mm ³) | 148 | 101 |