



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 367 T2 2004.06.24**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 200 346 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C01B 33/193**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 367.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/06967**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 951 417.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/007364**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **01.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **17.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.06.2004**

(30) Unionspriorität:  
**99202485      28.07.1999      EP**

(73) Patentinhaber:  
**Akzo-PQ Silica VOF, Amersfoort, NL**

(74) Vertreter:  
**HOFFMANN · EITLE, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**DOKTER, Hendrik, Willem, NL-6191 VL Beek, NL;  
TIJBURG, Ignatius, Ivo, NL-3511 HV Utrecht, NL**

(54) Bezeichnung: **FÄLLUNGSKIESELSÄURE , HERSTELLUNGSVERFAHREN UND VERWENDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen spezifischen Typ von ausgefälltem Silica, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Silicas und die Verwendung dieses Silicas in Elastomerzusammensetzungen, insbesondere in Reifen.

[0002] Ausgefälltes Silica wird in zunehmenden Maße als Füllstoff für Elastomere, insbesondere zur Verwendung in Reifen für Kraftfahrzeuge, verwendet. Jüngere Entwicklungen führten zu Verfahren, um ausgefälltes Silica mit verbesserten Eigenschaften, gegebenenfalls nach weiterer Behandlung, z.B. Behandlung mit Haftverbesserungsmitteln (Silanisierung), herzustellen. Typischerweise wird beschrieben, daß sich die verbesserten Eigenschaften auf ein verbessertes rheologisches Verhalten der Mischung aus dem ausgefällten Silica und dem Elastomer beziehen, d.h. die scheinbare Viskosität der Mischung ist niedriger. Die Verwendung eines derartigen ausgefällten Silicas in Elastomeren hat zu Elastomerprodukten mit verbesserten Eigenschaften geführt. Bei Reifen wurde beispielsweise eine Verringerung des Rollwiderstands beobachtet.

[0003] Allerdings besteht ein weiterer Bedarf für Alternativen und verbesserte Produkte auf diesem sich schnell entwickelnden Gebiet. Die Industrie ist insbesondere an ausgefällten Silicas interessiert, die sich sogar noch einfacher in dem Elastomer dispergieren und/oder eine Zeit/Kosten-effizientere Behandlung zeigen, z.B. mit Haftverbesserungsmitteln, bevor sie vollständig im Elastomer dispergierbar sind, und die zu Elastomerzusammensetzungen führen (nach Vulkanisation/Härtung), die einen geringeren Wärmestau, hohe Naßgriffigkeit und geringen Rollwiderstand aufweisen.

[0004] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Verwendung eines neuen spezifischen Typs von ausgefällten Silicas zu einem Verfahren führt, wobei die Mischung aus Silica und Kautschuk wieder eine geringe Viskosität zeigt und daher in einfacher Weise verarbeitet werden kann, während die nach Vulkanisation erhaltenen Elastomerzusammensetzungen im Vergleich zu Zusammensetzungen, die ausgefällte Silicas des Standes der Technik verwenden, gleiche oder verbesserte Eigenschaften zeigen. Die Erfindung bezieht sich daher auf einen neuen Typ von ausgefälltem Silica, auf ein Verfahren zur Herstellung dieses ausgefällten Silicas und die Verwendung des ausgefällten Silicas in Elastomerzusammensetzungen wie auch auf Elastomerprodukte, die nach Vulkanisation der Elastomerzusammensetzung erhalten werden.

[0005] Es wird betont, daß herkömmliche ausgefällte Silicas zur Verwendung im Elastomeren in verschiedenen Literaturstellen beschrieben wurden. Die relevantesten Literaturstellen, die sich auf ausgefällte Silicas beziehen, Verfahren zur Herstellung von ausgefälltem Silica und seine Verwendung in Elastomeren werden nachfolgend diskutiert.

[0006] EP-A-0 520 862 offenbart ein Verfahren, wobei Säure zu einem Rest (heel) gegeben wird, der Wasser, Elektrolyt und Wasserglas umfaßt, worauf sich eine gleichzeitige Zugabe von Säure und Wasserglas bei einer Temperatur von 79 bis 95°C anschließt, um Silica bei einem pH von 7,5 bis 8,0 auszufällen. Um die Reaktion zu vervollständigen wird zusätzliche Säure zudosiert, um den pH auf etwa 5,0 zu senken. Das resultierende, ausgefällte Silica hat eine DOP-Ölabsorption von 270 bis 345 ml/100 g, die mit einer DBP-Absorption von etwa 240 bis 345 ml/100 g in Korrelation steht, eine BET-Oberfläche von 155 bis 190 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 149 bis 180 m<sup>2</sup>/g.

[0007] EP-A-0 647 591 beschreibt ein Verfahren, in dem Säure und Wasserglas gleichzeitig zu einem Rückstand (heel) aus Wasser und Wasserglas gegeben werden, um Silica bei 80 bis 88°C und einem pH von etwa 8,5 bis 9,0 auszufällen, wonach das Reaktionsgemisch auf einen pH von 5,0 azidifiziert wird. Das resultierende ausgefällte Silica hat eine DBP-Absorption von 236 bis 270 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 125 bis 184 m<sup>2</sup>/g und einen CTAB-Wert von 75 bis 165 m<sup>2</sup>/g.

[0008] WO 98/50305 offenbart ein Verfahren, in dem Säure zu einem Rückstand gegeben wird, der Wasser, gegebenenfalls Elektrolyt und Wasserglas umfaßt, um einen pH von etwa 7,5 zu erhalten, worauf sich die gleichzeitige Zugabe von Säure und Wasserglas bei einer Temperatur von 82 bis 85°C anschließt, um Silica bei einem pH von 7,5 auszufällen. Um die Reaktion zu vervollständigen wird zusätzliche Säure zudosiert, um den pH auf etwa 5,0 zu senken, die Mischung wird für 10 Minuten bei 82°C "verdaut" und es wird erneut Säure zugegeben, um den pH auf etwa 5,0 zu senken. Das resultierende ausgefällte Silica hat eine DBP-Ölabsorption von 190 bis 258 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 130 bis 180 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 70 bis 90 m<sup>2</sup>/g. Das granuliert Produkt hat eine DBP-Ölabsorption von 155 bis 195 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 130 bis 180 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 70 bis 90 m<sup>2</sup>/g.

[0009] WO 98/50306 offenbart ein Verfahren, bei dem Säure zu einem Rückstand (heel) gegeben wird, der Wasser, gegebenenfalls Elektrolyt und Wasserglas umfaßt, um einen pH von 7,5 bis 7,8 zu erhalten, worauf sich die gleichzeitige Zugabe von Säure und Wasserglas bei einer Temperatur von 78 bis 87°C anschließt, um Silica bei einem pH von 7,3 bis 7,7 auszufällen. Um die Reaktion zu vervollständigen wird zusätzliche Säure zudosiert, um den pH auf 5,1 bis 5,5 senken, die Mischung wird für 10 Minuten bei 78 bis 87°C "verdaut" und es wird erneut Säure zugesetzt, um den pH auf etwa 5,1 bis 5,5 zu senken. Das resultierende ausgefällte Silica hat eine DBP-Ölabsorption von 210 bis 248 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 75 bis 150 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Oberfläche von 55 bis 114 m<sup>2</sup>/g. Das granuliert Produkt hat eine DBP-Ölabsorption von 202 bis 229

ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 83 bis 187 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 61 bis 95 m<sup>2</sup>/g.

[0010] WO 98/54090 beschreibt ein Verfahren, in dem Säure zu einem Rückstand, der Wasser, Elektrolyt und Wasserglas umfaßt, bei einer Temperatur von 74 bis 75°C gegeben wird, um einen pH von etwa 7,7 zu erhalten, worauf sich ein Erhitzen des Gemisches auf 94°C und anschließende Zugabe von Säure und Wasser bei dieser Temperatur anschließt, um Silica bei einem pH von etwa 7,7 auszufällen. Um die Reaktion zu vervollständigen wird zusätzlich Säure zudosiert, um den pH auf etwa 5,2 zu senken und das Gemisch wird für 5 Minuten weiter umgesetzt. Das resultierende ausgefällte Silica hat eine DOP-Ölabsorption von 280 bis 295 ml/100 g, vergleichbar einer DBP-Ölabsorption von etwa 250 bis 295 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 200 bis 216 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 190 bis 197 m<sup>2</sup>/g. In Vergleichsbeispielen wird ein Verfahren offenbart, bei dem Säure zu einem Rückstand, der Wasser, Elektrolyt und Wasserglas umfaßt, bei einer Temperatur von 70°C gegeben wird, um einen pH von 8,0 zu erhalten, worauf ein Erwärmen des Gemisches auf 94°C und anschließende gleichzeitige Zugabe von Säure und Wasserglas bei dieser Temperatur folgt, um Silica bei einem pH von etwa 8,0 auszufällen. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird zusätzlich Säure zudosiert, um den pH auf etwa 5,2 zu senken; dann wird die Mischung für weitere 5 Minuten umgesetzt. Das resultierende ausgefällte Silica hat eine DOP-Ölabsorption von 256 ml/100 g, vergleichbar einer DBP-Ölabsorption von 230 bis 256 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 214 bis 240 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 190 bis 200 m<sup>2</sup>/g.

[0011] EP-A-0 901 986 offenbart ein Verfahren, bei dem ein Rückstand aus Wasser und gegebenenfalls Wasserglas gebildet wird, in dem das fakultative Wasserglas mit Wasser bei einer Temperatur von 69 bis 80°C unter Erhalt eines pHs von 7,5 bis 9,0 vermischt wird. Zu diesem Rückstand werden bei einer Temperatur von 62 bis 95°C gleichzeitig Säure und Wasserglas gegeben, um Silica bei einem pH von vermutlich 7,5 bis 9,0 auszufällen. Dann wird das Reaktionsgemisch gegebenenfalls für eine Stunde reifen gelassen, wonach weitere Säure und Wasserglas gleichzeitig zugesetzt werden können. Um die Reaktion zu vervollständigen wird zusätzlich Säure zudosiert, um den pH auf 3 bis 5 zu senken. Die spezifisch offenbarten ausgefällten Silicas haben eine DBP-Ölabsorption von etwa 252 bis 299 ml/100 g, eine BET-Oberfläche von 127 bis 218 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 120 bis 186 m<sup>2</sup>/g.

[0012] Überraschenderweise wurde ein neues Verfahren gefunden, um neue ausgefällte Silicas herzustellen, die in erster Linie zur Verwendung als Ersatz für herkömmliche ausgefällte Silicas in Elastomerzusammensetzungen geeignet sind. Das ausgefällte Silica gemäß der Erfindung wird durch ein Hg-Intrusions-Peakmaximum von 0,065 bis 0,095, vorzugsweise 0,065 bis 0,090, bevorzugter von 0,066 bis 0,085, am bevorzugtesten 0,067 bis 0,080 ml/(g·nm) charakterisiert.

[0013] Insbesondere haben die ausgefällten Silicas gemäß der Erfindung

- eine DBP-Ölabsorption von 140 bis 230, vorzugsweise 150 bis 220, bevorzugter 145 bis 180 ml/100 g,
- eine BET-Oberfläche von 100 bis 220, vorzugsweise 150 bis 200, bevorzugter 170 bis 200 m<sup>2</sup>/g,
- eine CTAB-Oberfläche von 100 bis 200, vorzugsweise 140 bis 200, bevorzugter 150 bis 190, am bevorzugtesten 162 bis 190 m<sup>2</sup>/g und
- ein Hg-Intrusions-Peakmaximum von 0,065 bis 0,095, vorzugsweise von 0,065 bis 0,090, weiter bevorzugt 0,066 bis 0,085, am meisten bevorzugt 0,067 bis 0,080 ml/(g·nm).

[0014] Die Verfahren zur Bestimmung der DBP-Ölabsorption, des BET- und des CTAB-Oberflächenwertes werden im experimentellen Teil der Beispiele beschrieben.

[0015] Das Hg-Intrusions-Peakmaximum (HPM), wie es in diesem Dokument verwendet wird, bezieht sich auf das Peakmaximum, wie es aus der Porenvolumenbestimmung gemäß EP 0 520 862 ableitbar ist, wobei ein Kontaktwinkel von 130 Grad, eine Hg-Oberflächenspannung von 484 dyn/cm, ein Hg-Druck von etwa 0,06 bar (absolut) bis 2000 bar mit einer Hg-Stufengröße während der Analyse, so daß etwa 50 Messungen erhalten werden, die etwa im gleichen Abstand auf der Log (Porendurchmesser)-Skala sind, und eine Gleichgewichtszeit von 30 Sekunden verwendet werden. Für Porengrößen mit einer Größe von 100 bis 1000 nm müssen mindestens 10 Messungen, vorzugsweise etwa 15 Messungen, durchgeführt werden und für Poren mit einer Größe von 10 bis 100 nm müssen ebenfalls 10 Messungen, vorzugsweise etwa 15, durchgeführt werden. Bevorzugter ist HPM das Maximum in der Kurve, die die erste Ableitung der geglätteten (vorzugsweise 9 Punkte im Durchschnitt) Kurve der akkumulierten Hg-Intrusion in den Poren ist.

[0016] Das ausgefällte Silica gemäß der vorliegenden Erfindung hat vorzugsweise ein Porenvolumen von 0,55 bis 0,85 ml/g, wenn es gemäß DIN 66133 (Anwenden eines Druckes von 7 bis 500 bar) unter Verwendung einer Gleichgewichtszeit während der Analyse von 30 Sekunden gemessen wird.

[0017] Obwohl sich die Erfinder durch die folgende Theorie nicht binden möchten, wird angenommen, daß die günstigen Eigenschaften des ausgefällten Silicagels gemäß der Erfindung erreicht werden, da das ausgefällte Silica eine relativ kleine Anzahl von Poren großer Größe hat. Es wird erwartet, daß das Fehlen von Poren größerer Größe zu "kompakterem" ausgefälltem Silica führt; es wird davon ausgegangen, daß dies wiederum zu einer niedrigeren Elastomerviskosität führt, wenn das ausgefällte Silica in dem Elastomer dispergiert wird/mit dem Elastomer vermischt wird. Die niedrige Viskosität erleichtert die Dispersion des ausgefällten Silicas im Elastomer. Folglich erlaubt die Verwendung des ausgefällten Silicas gemäß der Erfindung eine weniger

mühsame Behandlung des ausgefällten Silicas mit Haftverbesserungsmitteln und führt zu besseren Elastomereigenschaften (nach Vulkanisation).

[0018] Das ausgefällte Silica gemäß der Erfindung wird geeigneterweise auf folgende Weise hergestellt

- Ein Reaktor, vorzugsweise ein gut gerührtes Gefäß mit  $0,030 \text{ m}^3$ , wird mit etwa  $16,4 \text{ kg}$  eines wäßrigen Mediums, vorzugsweise Wasser, bevorzugter entmineralisiertes Wasser, das gegebenenfalls geringe Mengen an Salz(en) oder einer Verbindung(en) umfaßt, beschickt. Es ist bevorzugt, wenn auch nicht kritisch, daß die Calcium-Konzentration in diesem Medium etwa  $20 \text{ ppm}$  (als  $\text{Ca}^{2+}$ ) ist. wenn erforderlich, kann die Ca-Konzentration durch Zugabe von  $\text{CaSO}_4$  oder entmineralisiertem Wasser eingestellt werden.
- Die Reaktorinhalte werden auf  $60$  bis  $90^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $70$  bis  $85^\circ\text{C}$ , am bevorzugtesten etwa  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und während der folgenden Schritte bei dieser Temperatur gehalten.
- Wasserglas ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis etwa  $3,3$ , enthaltend  $15$  bis  $25$ , vorzugsweise  $17,5$  bis  $20$ , bevorzugter etwa  $18,5 \text{ Gew.-%}$  ( $\% \text{ G/G}$ )  $\text{SiO}_2$ , mit einer Dichte von etwa  $1,225 \text{ g/ml}$ ) wird mit einer Geschwindigkeit von  $60$  bis  $80 \text{ g/min}$ , vorzugsweise etwa  $75 \text{ g/min}$  für  $70$  bis  $105$ , vorzugsweise  $80$  bis  $100$ , bevorzugter etwa  $90$  Minuten in den Reaktor dosiert, so daß etwa  $6,6 \text{ kg}$  Wasserglas zu dosiert werden.
- Während das Wasserglas zudosiert wird, wird auch Schwefelsäure ( $15$  bis  $25 \text{ \% G/G}$ , vorzugsweise etwa  $18 \text{ \% G/G}$ ) zudosiert. Die Dosierungsgeschwindigkeit wird so gewählt, daß der pH während der Ausfällung des Silicas  $8$  bis  $10$ , vorzugsweise  $9,0$  bis  $9,6$ , bevorzugter etwa  $9,3$  ist. Typischerweise werden etwa  $2,8 \text{ kg}$  Schwefelsäure ( $17,5 \text{ \% G/G}$ ) zudosiert.
- wenn die Dosierung gestoppt ist, wird die Reaktionsmischung bei diesem pH für  $3$  bis  $45$  Minuten, vorzugsweise  $8$  bis  $25$  Minuten, bevorzugter für etwa  $15$  Minuten nachreagieren gelassen.
- Als nächstes wird Schwefelsäure in  $5$  bis  $20$  Minuten, vorzugsweise etwa  $10$  Minuten zudosiert, so daß der pH auf  $6$  bis  $8$ , vorzugsweise etwa  $7,5$  gesenkt wird. Typischerweise werden zu diesem Zweck etwa  $0,5 \text{ kg}$  Schwefelsäure ( $17,5 \text{ \% G/G}$ ) benötigt.
- Wasserglas ( $18,5 \text{ \% G/G SiO}_2$ ) wird mit etwa derselben Geschwindigkeit wie vorher für  $20$  bis  $60$ , vorzugsweise  $35$  bis  $55$ , bevorzugter etwa  $45$  Minuten in den Reaktor dosiert. Es werden etwa  $2,8 \text{ kg}$  Wasserglas zudosiert.
- Zur gleichen Zeit wird Schwefelsäure zudosiert, um sicherzustellen, daß der pH bei  $6$  bis  $8$ , vorzugsweise bei etwa  $7,5$ , konstant gehalten wird. Zu diesem Zweck werden typischerweise etwa  $1,4 \text{ kg}$  ( $17,5 \text{ \% G/G}$ ) benötigt.
- s– Wenn die Dosierung gestoppt wird, wird Schwefelsäure in  $10$  bis  $30$  Minuten, vorzugsweise etwa  $20$  Minuten, zudosiert, so daß der pH auf  $3$  bis  $5,5$ , vorzugsweise etwa  $4,0$  gesenkt wird. Zu diesem Zweck werden typischerweise etwa  $0,2 \text{ kg}$  Schwefelsäure ( $17,5 \text{ \% G/G}$ ) benötigt.
- Das ausgefällte Silica wird aus dem Reaktor entfernt, auf herkömmliche Weise gewaschen, z.B. mit einer Filterpresse, in herkömmlicher Weise getrocknet, z.B. in einer Trockenkammer mit  $100$  bis  $140^\circ\text{C}$ , gegebenenfalls vermahlen, gegebenenfalls kompaktiert (z.B. granuliert) und verpackt.

[0019] Vorzugsweise werden die Schwefelsäure und das Wasserglas unterhalb des Flüssigkeitsspiegels in den Reaktor dosiert, z.B. durch Verwendung sogenannter Tauchrohre; dies geschieht, um lokale Konzentrationen dieser Komponenten zu verhindern.

[0020] Das Gewichtsverhältnis der  $\text{SiO}_2$ -Menge, die über das dosierte Wasserglas in der ersten Wasserglasdosierungsstufe eingeführt wird, zu der Menge an wäßrigem Medium im Reaktor ist vorzugsweise  $1:9,7$  bis  $1:19,5$ , bevorzugter etwa  $1:13,5$ .

[0021] Darüber hinaus ist das Gewichtsverhältnis der  $\text{SiO}_2$ -Menge, die über das dosierte Wasserglas in der zweiten Wasserglasdosierungsstufe eingeführt wird, zu der Menge an wäßrigem Medium, das im Reaktor vor der ersten Dosierungsstufe vorliegt,  $1:24$  bis  $1:46$ , vorzugsweise etwa  $1:27$ .

[0022] Es ist einzusehen, daß der Ausdruck "ausgefälltes Silica", wie er hier verwendet wird, sich auf ausgefälltes Silica in pulverförmiger Form bezieht. Wenn gewünscht kann das Pulver allerdings in Granulat, Perlen, Kügelchen oder andere ähnliche Gestalten mittels Kompaktieren umgewandelt werden. Zur Vereinfachung der Handhabung, d.h. für (pneumatischen) Transport, reduzierte Brückenbildung in Silos und reduzierte Staubbildung wie auch für eine effizientere Verwendung von Speicherraum wird das ausgefällte Silica vorzugsweise vor einer Verwendung kompaktiert. Eine Kompaktierung kann außerdem ein Mischen/Mixen des Silicas in das Elastomer erleichtern. Von daher ist im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ein Kompaktierungsschritt enthalten. Der am stärksten bevorzugte Kompaktierungsschritt beinhaltet einen Granulierungsschritt. Gegebenenfalls beinhaltet das Verfahren einen Schritt des Vermahlens, um sicherzustellen, daß die ausgefällten Silicapartikel eine bestimmte Größenverteilung haben. Es wurde festgestellt, daß die Eigenschaften des ausgefällten Silicas, insbesondere die DBP-Ölabsorption, die BET- und CTAB-Oberfläche und das Hg-Intrusions-Peakmaximum, durch einen Granulierungs- und/oder Vermahlungsschritt kaum beeinflusst werden.

[0023] Der Trocknungsschritt selbst ist nicht kritisch. Wie angegeben wurde, sind herkömmliche Trocknungsschritte, z.B. unter Verwendung einer Trocknungskammer, Sprühtrocknung, Flash-Trocknung, Wirbelbett-trocknung, Tabletttrocknung, Rotationstrocknung und dgl. alle geeignet. Es wurde allerdings beobachtet, daß die

Verweilzeit des ausgefällten Silicas im Trockner seinen DBP-Ölabsorptionswert beeinflussen könnte. Spezifischer ausgedrückt, Trocknungszeiten von gerade wenigen Sekunden bis Minuten (bei höheren Temperaturen) führten typischerweise zu ausgefälltem Silica mit einem DBP-Absorptionswert in der Nähe des höheren Endes des spezifizierten Bereichs, während eine langsame Trocknung, d.h. für 10 Minuten oder sogar Stunden in ausgefälltem Silica mit einem DBP-Absorptionswert in der Nähe des unteren Endes des spezifizierten Bereichs resultierte.

[0024] Das so erhaltene ausgefällte Silica ist in erster Linie zur Verwendung in Elastomeren als Füllstoff/Verstärkungsmittel geeignet. Die Einarbeitung in das Elastomer und die fertige Elastomerzusammensetzung gehören zum herkömmlichen Typ, außer daß das ausgefällte Silica der Erfindung angewendet wird. Eine günstige Verarbeitung der Elastormischung und ausgezeichnete Eigenschaften des fertigen Elastomerartikels wurden beschrieben.

[0025] Es wird betont, daß der Ausdruck "Elastomer", wie er in diesem Dokument verwendet wird, alle Elastomerzusammensetzungen bezeichnen soll, die typischerweise in der Industrie verwendet werden. Insbesondere ist dies eine synthetische oder natürlichen Kautschuk umfassende Zusammensetzung, die alle üblichen Additive enthalten kann, die auf dem Fachgebiet bekannt sind und die notwendig sind, um fertiggestellte Artikel zu erhalten, die diese (gehärteten) Zusammensetzungen umfassen. Da die Verwendung des ausgefällten Silicas in Reifen von besonderem Interesse ist und da das ausgefällte Silica gemäß der Erfindung für eine solche Verwendung äußerst gut geeignet ist, umfaßt der Ausdruck "Elastomerzusammensetzungen" Kautschukzusammensetzungen zur Verwendung in Reifenaufläichen. Allerdings kann das ausgefällte Silica gemäß der Erfindung auch als Füllstoff in Kautschukzusammensetzungen zur Verwendung z.B. in Motorteilen, Förderbändern und dgl. verwendet werden.

[0026] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

#### Experimentelles

Verwendete Chemikalie	Lieferant
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck, "Lebensmittelqualität 516A"
Schwefelsäure	Baker, "analysiert 95-97 %" oder Akzo Nobel, "technisch rein", 96 %
Wasserglas	Akzo-PQ-Silica, "38-40Be, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,27 - 3,33$ "

[0027] Die BET-Oberfläche wurde gemäß dem Verfahren, das von Brunauer, Emmet und Teller, The Journal of American Chemical Society, Bd. 60, Seite 309, 1938, beschrieben ist, analysiert.

[0028] Die CTAB-Oberfläche wurde gemäß dem Verfahren NFT 45007, November 1987, analysiert.

[0029] Die DBP-Ölabsorption wurde gemäß dem Verfahren nach ASTM D1208 analysiert.

[0030] Gewisse ausgefällte Silicaprodukte wurden in eine Standard-Kautschukzusammensetzung eingearbeitet, um die Mooney-Viskosität, den Wärmestau, den Naßgriffigkeit und den Rollwiderstand der resultierenden Produkte zu beurteilen. Die angewendete Standard-Kautschukzusammensetzung ist wie in EP 0 501 227 beschrieben. Die Mooney-Viskosität und der Wärmestau wurden unter Verwendung des Analyseverfahrens ISO 289/1-1994 bzw. ASTM D 623/A gemessen.

[0031] Die Naßgriffigkeit und der Rollwiderstand wurden nach den sogenannten Futamura-Gleichungen, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, errechnet.

#### BEISPIEL 1

[0032] Ein ausgefälltes Silica gemäß der Erfindung wurde wie folgt produziert:

- Beschicken eines Reaktors, z.B. eines gut gerührten Behälters mit  $0,030 \text{ m}^3$ , mit 16,4 kg einer wäßrigen Lösung mit einer Calcium-Konzentration von etwa 20 ppm (als  $\text{Ca}^{2+}$ ).
- Erhitzen des Reaktorinhalts auf etwa  $80^\circ\text{C}$  und Halten dieser Temperatur während der folgenden Schritte.
- Zudosieren von Wasserglas (verdünnt, so daß es etwa 18,5 % G/G  $\text{SiO}_2$  enthält) in den Reaktor mit einer Geschwindigkeit von etwa 75 g/min für etwa 90 min.
- Zudosieren von Schwefelsäure (verdünnt auf etwa 18 % G/G) gleichzeitig mit dem Wasserglas, so daß der pH während der Ausfällung des Silicas etwa 9,3 ist.
- Nach Reaktion der Mischung am Ende der Dosierung, Halten des pHs für etwa 15 Minuten.
- Als nächstes Dosieren von Schwefelsäure in etwa 10 Minuten, um den pH auf 7,5 zu senken.
- Anschließend Dosieren von Wasserglas (18,5 % G/G  $\text{SiO}_2$ ) in den Reaktor mit derselben Geschwindigkeit

wie vorher für etwa 45 Minuten. Es werden etwa 2,8 kg Wasserglas zudosiert.

- Zudosieren weiterer Schwefelsäure gleichzeitig mit dem Wasserglas, um sicherzustellen, daß der pH bei etwa 7,5 konstant gehalten wird.
- Bei Beenden der Zudosierung des Wasserglases wird die Dosierung von Schwefelsäure für etwa 20 Minuten fortgesetzt, um den pH auf etwa 4,0 zu senken.
- Entfernen des ausgefällten Silicas aus dem Reaktor, Waschen in herkömmlicher Weise, d.h. mit einer Filterpresse, Trocknen in herkömmlicher Weise, d.h. in einer Trocknungskammer bei 110-140°C und Vermahlen.

[0033] Die Schwefelsäure und das Wasserglas wurden unterhalb des Flüssigkeitsspiegels im Reaktor durch sogenannte Tauchrohre zudosiert.

#### BEISPIELE 2 bis 7

[0034] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde in industriellem Maßstab wiederholt.

[0035] In Beispiel 2 wurde das ausgefällte Silica unter Verwendung eines Zweiwalzenkompaktors granuliert. In den Beispielen 3 bis 5 wurde das ausgefällte Silicapulver analysiert. In den Beispielen 6 bis 7 wurde das Pulver der Beispiele 3 bis 5 vor Analyse und Verpackung gemahlen, um ein ausgefälltes Silicapulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 14,4 bzw. 11,2 µm herzustellen.

[0036] Die Analysenresultate bezüglich Porengröße und Porengrößenverteilung des ausgefällten Silicas der Beispiele 1 bis 7 sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
BET (m <sup>2</sup> /g)	179	191	187	187	191	183	185
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	163	180	175	175	177	178	177
DBP (ml/100 g)	172	160	167	166	169	162	164
HPM (ml/(g·nm))	0,066	0,079	0,080	0,081	0,075	0,073	0,068

[0037] Die Resultate der Beurteilung des ausgefällten Silicas von Beispiel 2, das in Standard-Kautschukzusammensetzung eingearbeitet war, sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2

Kautschukzusammensetzung, die ausgefälltes Silica gemäß Beispiel 2 enthält

Mooney-Viskosität (M.U.)	68
Wärmestau (°C)	37
Naßgriffigkeit (MPa)	3,8
Rollwiderstand (MPa <sup>0,2</sup> )	0,140

#### VERGLEICHBSBEISPIELE A bis E

[0038] Zu Vergleichszwecke sind die Resultate der Beurteilung herkömmlicher ausgefällter Silicas, die zur Verwendung in Elastomerzusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften begünstigt werden, in Tabelle 3 unten angegeben. Die Leistungsfähigkeit der Silica der Vergleichsbeispiele A, C und D, die in eine Standard-Kautschukzusammensetzung eingearbeitet sind, sind in Tabelle 4 angegeben. Alle Analysenverfahren waren identisch.

TABELLE 3

Vgl.-bsp.	A	B	C	D	E
Produkt	Perkasil KS 408 <sup>TM</sup> Granulat	Zeopol 8745 <sup>TM</sup> Granulat	Ultrasil VN 7000 <sup>TM</sup> Granulat	Zeosil 1165 MP <sup>TM</sup> Granulat	HiSil 255 <sup>TM</sup> Granulat
Geliefert von	Akzo-PQ Silica	J.M.Huber Corp.	Degussa	Rhodia Chimie	PPG
BET (m <sup>2</sup> /g)	185	168	178	146	160
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	157	171	170	158	137
DBP (ml/100 g)	193	235	242	201	n.m.
HPM (ml/ (g·nm))	0,057	0,058	0,057	0,060	0,055

n.m. = nicht gemessen

TABELLE 4

Vgl.-bsp.	A	C	D
Mooney-Viskosität (M.U.)	58	73	72
Wärmestau (°C)	38,3	40	40
Naßgriffigkeit (MPa)	1,95	3,3	3,5
Rollwiderstand (MPa <sup>0,2</sup> )	0,139	0,155	0,167

[0039] Es wird betont, daß die Beurteilung des ausgefällten Silicas von Beispiel 2 (Tabelle 2) und der Vergleichsbeispiele C und D (Tabelle 4) in der Kautschukzusammensetzung in demselben Testlauf erfolgte, während die Resultate von Vergleichsbeispiel A in einem anderen Testlauf erhalten wurden.

[0040] Das ausgefällte Silica gemäß der Erfindung (Tabelle 2) lieferte vor einer Vulkanisation eine Kautschukmischung mit einer reduzierten Viskosität, während die Parameter des vulkanisierten Elastomers zu höherer Naßgriffigkeit, niedrigerem Wärmestau und niedrigerem Rollwiderstand verbessert wurden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ausgefälltem Silica mit einem Hg-Intrusionspeakmaximum von 0,065-0,095, vorzugsweise 0,065-0,090, weiter bevorzugt 0,066-0,085, am meisten bevorzugt 0,067-0,080 ml/(g·nm), das die folgenden Schritte umfasst:

- Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure in einen Reaktor, der ein wässriges Medium umfasst, bei einer Temperatur von 60-90°C, vorzugsweise 70-85°C, weiter bevorzugt 78-82°C, wobei die Zugabegeschwindigkeit der Schwefelsäure so gewählt ist, dass ein pH-Wert von 8,0-10,0 beibehalten wird,
- Nachreagieren der Reaktionsmischung bei der gleichen Temperatur und dem gleichen pH-Wert wie im ersten Schritt für 3-45 Minuten, vorzugsweise 8-25 Minuten, weiter bevorzugt 12-18 Minuten,
- Zudosieren von ausreichend Schwefelsäure innerhalb von 5-20 Minuten zur Absenkung des pH-Werts auf 6-8,
- Zudosieren von weiterem Wasserglas und weiterer Schwefelsäure bei einer Temperatur von 90-60°C, vorzugsweise 70-85°C, weiter bevorzugt 78-82°C, für 20-60 Minuten, wobei die Zugabegeschwindigkeit der Schwefelsäure so gewählt ist, dass ein pH-Wert von 6-8 aufrecht erhalten wird,
- Zudosieren von ausreichend Schwefelsäure innerhalb von 10-30 Minuten zur Absenkung des pH-Werts auf 3-5,5 bei einer Temperatur von 60-90°C,

(f) Entfernen des ausgefällten Silicas aus dem Reaktor, Waschen und Trocknen und gegebenenfalls Mahlen desselben und gegebenenfalls Anwenden eines Granulierungs/Kompaktierungsschrittes.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis der Menge an  $\text{SiO}_2$ , das über das zudosierte Wasserglas in Schritt (a) eingeführt wird, zu der Menge an wässrigem Medium in dem Reaktor 1:9,7-1:19,5 beträgt, vorzugsweise etwa 1:13,5, und das Gewichtsverhältnis der Menge an  $\text{SiO}_2$ , die über das zudosierte Wasserglas in Schritt (d) zugegeben wird, zu der Menge an wässrigem Medium in dem Reaktor in Schritt (a) beträgt gegebenenfalls 1:24-1:46, vorzugsweise etwa 1:27.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, worin der pH-Wert in Schritt (a) 9,0-9,6 und in Schritt (d) 7,1-7,9 beträgt.

4. Ausgefälltes Silica mit einem Hg-Intrusionspeakmaximum von 0,065-0,095, vorzugsweise 0,065-0,090, weiter bevorzugt 0,066-0,085, am meisten bevorzugt 0,067-0,080 ml/(g·nm), das erhältlich ist nach dem Verfahren gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3.

5. Ausgefälltes Silica gemäss Anspruch 4, das gekennzeichnet ist durch

- eine DBP-Ölabsorption von 140-230, vorzugsweise 150-220, weiter bevorzugt 145-180 ml/100 g,
- eine BET-Oberfläche von 100-220, vorzugsweise 150-220, weiter bevorzugt 170-200 m<sup>2</sup>/g,
- eine CTAB-Oberfläche von 100-200, vorzugsweise 150-190, weiter bevorzugt 162-190 m<sup>2</sup>/g und
- ein Hg-Intrusionspeakmaximum von 0,065-0,095, vorzugsweise 0,065-0,090, weiter bevorzugt 0,066-0,085, am meisten bevorzugt 0,067-0,080 ml/(g·nm).

6. Ausgefälltes Silica gemäss Anspruch 4 oder 5, das ferner gekennzeichnet ist durch ein Porenvolumen (PV) von 0,55-0,85 ml/g, gemessen gemäss DIN 66133 (unter Anwendung eines Drucks von 7-500 bar).

7. Verwendung von ausgefälltem Silica gemäss mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6 in einer Elastomerzusammensetzung.

8. Elastomerartikel, der die Elastomerzusammensetzung gemäss Anspruch 7 umfasst.

9. Reifenlauffläche, die die Elastomerzusammensetzung gemäss Anspruch 7 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen