

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/083797 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09C 1/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03662

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. April 2002 (03.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 18 309.7 12. April 2001 (12.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WOMELSDORF, Hermann, Jens** [DE/DE]; Dhünnberg 22, 51375 Leverkusen (DE). **PASSING, Gerd** [DE/DE]; Manderscheider Str. 2, 50937 Köln (DE). **WEGE, Volker** [DE/DE]; Am Vogelbusch 24, 41470 Neuss-Rosellen (DE). **WAGNER, Joachim** [DE/DE]; Semmelweisstr. 135, 51061 Köln (DE). **HYNEK, Bernd** [DE/DE]; Weilersgrund 28, 50259 Pulheim (DE). **REIF, Lothar** [DE/DE]; Wilhelm-Busch-Str. 14, 41541 Dormagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGESellschaft**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANIONICALLY STABILISED, AQUEOUS DISPERSIONS OF NANOPARTICULATE ZINC OXIDE, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANIONISCH STABILISIERTE, WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON NANOPARTIKULÄREM ZINKOXID, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to anionically stabilised, aqueous dispersions of nanoparticulate zinc oxide having an average primary particle diameter of  $\leq 30$  and an average agglomerate size  $\leq 100$  nm. The surface of the zinc oxide particles has a negative charge at pH-values of  $\geq 7$  and the proportion of zinc oxide nanoparticles in the dispersion is 0.01 - 30 wt. %. The invention relates to a method for the production and use thereof as vulcanisation activators for the vulcanisation of latex moulded bodies.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft anionisch stabilisierte, wässrige Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von  $\leq 30$  und einer mittleren Agglomeratgröße von  $\leq 100$  nm, wobei die Oberfläche der Zinkoxidpartikel bei pH-Werten  $\geq 7$  eine negative Ladung aufweist und der Gehalt an nanopartikulärem Zinkoxid in der Dispersion 0,01 bis 30 Gew.-% beträgt, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Vulkanisationsaktivatoren für die Vulkanisation von Latex-Formkörpern.

WO 02/083797 A2

**Anionisch stabilisierte, wässrige Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid,  
Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft anionisch stabilisierte, wässrige Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Nanopartikuläre Systeme eröffnen zum einen den Weg zu Anwendungen, die mit größeren Partikeln nicht realisierbar wären, wie zum Beispiel der UV-Schutz unter  
10 Verwendung nanopartikulärer anorganischer UV-Absorber in Transparentanwendungen, zum anderen ermöglichen sie erhebliche Effektivitätssteigerungen in Anwendungsfeldern, bei denen es auf möglichst große Oberflächen und eine homogene Verteilung der aktiven Spezies ankommt.

- 15 Für die Nutzbarmachung nanopartikulärer Systeme ist es daher besonders wichtig, den nanopartikulären Zustand des Systems bis in die Anwendung hinein zu erhalten. Dazu ist es häufig notwendig, die aus der Herstellung erhaltenen Partikel in anwendungsspezifische Zubereitungen umzudispersgieren. Dabei stellt es eine besondere Herausforderung dar, anwendungsspezifische nanopartikuläre und nanodisperse Zu-  
20 bereitungen herzustellen, die zum einen über lange Zeiträume und große Temperaturbereiche sedimentationsstabil, zum anderen unempfindlich gegen andere Dispersionsbestandteile, wie z.B. Elektrolyte oder geladene Teilchen sind.

- So ist z.B. nanopartikuläres Zinkoxid in Wasser aufgrund seines amphoteren  
25 Charakters und der Lage des isoelektrischen Punktes (bei pH ca. 9,5) nicht ohne weiteres stabil dispergierbar. Insbesondere gegen Elektrolytzugabe und ionische Dispersionsbestandteile besteht nur eine sehr geringe Stabilität. Wässrige Dispersionen von Zinkoxid können jedoch nicht einfach durch Verschieben des pH-Wertes auf Werte >9,5 stabilisiert werden, da mit dem Überschreiten des isoelektrischen Punktes  
30 eine Destabilisierung der Dispersion verbunden ist.

- Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung ist die Verschiebung des isoelektrischen Punktes hin zu kleineren pH-Werten. Dies kann prinzipiell durch Verwendung von Polyelektrolyten geschehen. Ein solcher Vorgang wird in WO-A 95/24359 beschrieben, in dem das Natriumsalz einer Polyacrylsäure als Mahladditiv bei der
- 5 Mahlung von Zinkoxid verwendet wird. Für wässrige Dispersionen von Zinkoxidnanopartikeln, hergestellt nach DE 199 07 704 A1, wurde bei Zugabe von Polyacrylsäuresalzen jedoch kein stabilisierender, sondern ein destabilisierender Effekt gefunden.
- 10 In jüngerer Zeit sind darüber hinaus Stabilisierungsmethoden beschrieben worden, die die bekanntermaßen gute Wasserdispersierbarkeit silikatischer Oberflächen nutzen, indem Zinkoxidpartikel mit einer dichten, amorphen  $\text{SiO}_2$ -Schicht umhüllt werden. So beschreibt US-A 5,914,101 wässrige Dispersionen aus partikulärem Zinkoxid und einem Stabilisator, in denen die Zinkoxidpartikel in einem technisch
- 15 aufwendigen Verfahren mit einer dichten amorphen Schicht aus  $\text{SiO}_2$  umhüllt werden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Umhüllung zu einem starken Verlust an chemischer Aktivität führt, so dass die chemischen Eigenschaften des Zinkoxids, wie sie die z.B. für Katalysezwecke benötigt werden, verloren gehen.
- 20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, anionisch stabilisierte Dispersionen aus nanopartikulärem Zinkoxid zu entwickeln, die unempfindlich gegen Elektrolytzugaben und anionische Dispersionsbestandteile sind, ohne die Nachteile der oben beschriebenen Verfahren zu haben.
- 25 Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch die nachfolgend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Zinkoxiddispersionen gelöst.
- Gegenstand der Erfindung sind daher anionisch stabilisierte, wässrige Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von
- 30  $\leq 30$ , bevorzugt  $\leq 15$  nm, und einer mittleren Agglomeratgröße von  $\leq 100$ , bevorzugt  $\leq 50$  nm, wobei die Oberfläche der Zinkoxidpartikel bei pH-Werten  $\geq 7$ , bevorzugt  $\geq 8$ ,

eine negative Ladung aufweist und der Gehalt an nanopartikulärem Zinkoxid in der Dispersion 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, beträgt.

- 5 Als negative Ladung wird ein negatives Zetapotential verstanden, das in üblicher Weise durch Mikroelektrophorese mit einem Malerva Zetasizer gemessen wurde.

Erfindungsgemäß beträgt die bei pH-Werten von  $\geq 7$  gemessene negative Ladung ausgedrückt als negatives Zetapotential  $< -30$  mV, bevorzugt  $< 40$  mV.

10

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der anionisch stabilisierten, wässrigen Zinkoxiddispersionen mit den zuvor genannten mittleren Primärpartikeldurchmessern und mittleren Agglomeratgrößen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine wässrige Zinkoxiddispersion, welche
- 15 Zinkoxidpartikel mit den genannten Primärpartikeldurchmesser und Agglomeratgrößen enthält, mit Alkalisilikatlösungen behandelt, wobei der Gehalt an nanopartikulärem Zinkoxid in der Dispersion 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, beträgt.

- 20 Bei dieser erfindungsgemäßen Behandlung der entsprechenden Zinkoxiddispersionen mit Alkalisilikatlösung werden dann die erfindungsgemäßen anionisch stabilisierten Zinkoxiddispersionen erhalten, wobei – wie erwähnt – die Oberfläche der Zinkoxidpartikel bei pH-Werten von  $\geq 7$  negativ geladen ist.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so ausgeführt, dass man ein geeignetes Zinkoxid bei pH-Werten unterhalb seines isoelektrischen Punktes in Wasser dispergiert und durch Zugabe von Alkalisilikatlösungen (im folgenden Wasserglas genannt) oder Gemischen von Wasserglas mit Basen oder Gemischen von Wasserglas mit Basen und Stabilisatoren derart versetzt, dass das Zinkoxid
- 30 anionisch umgeladen wird, ohne dabei auszuflocken. Die Zugabe findet bevorzugt unter kräftigem Rühren, besonders bevorzugt unter Verwendung eines Rotor-Stator

Systems, wie z.B. eines Ultraturrax, eines Düsenstrahldispersators oder eines ähnlichen Apparates, oder auch unter Ultraschalleinwirkung statt.

5 Als einzusetzende Alkalisilikate sind insbesondere Natrium- und Kaliumwasserglas zu nennen.

Bevorzugt ist die Verwendung von nanopartikulären, in Wasser auf einfache Weise primärpartikeldispers oder nahezu primärpartikeldispers dispergierbaren Zinkoxiden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung derartiger Zinkoxide mit mittleren  
10 Primärpartikelgrößen  $\leq 30$ , bevorzugt  $\leq 15$  nm. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Zinkoxidgelen oder Suspensionen, erhalten durch basische Hydrolyse von Zinkverbindungen in Alkoholen oder Alkohol-Wasser Gemischen, wie in DE 199 07 704 A1 beschrieben.

15 Das Zinkoxid wird in Wasser gegeben und durch Rühren dispergiert. Die dabei entstehende, je nach Konzentration und Dispersionszustand transluzente bis milchige Dispersion enthält ca. 0,01 bis 30 Gew.-% ZnO, vorzugsweise 0,05 bis 20, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-% ZnO. Bei Verwendung von methanolhaltigen ZnO-Suspension als ZnO-Quelle wird das Methanol bevorzugt aus der wässrigen  
20 Dispersion entfernt, z.B. durch Destillation. Zur Verbesserung der Dispersionsstabilität können geeignete Additive hinzugegeben werden, bevorzugt sind 6-Aminohexansäure oder vergleichbare Substanzen, die die Vergelung verhindern.

Die mittlere Agglomeratgröße der dispergierten Zinkoxidpartikel beträgt ca.  $\leq 100$ ,  
25 bevorzugt  $\leq 50$  nm. Die Partikelgrößen der Primärpartikel werden bestimmt durch TEM-Aufnahmen [Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen] und die Agglomeratgrößen durch Ultrazentrifugennmessung.

Die Temperatur des Dispergiervorganges kann zwischen dem Gefrierpunkt des Dispergiermittels und dessen Siedepunkt liegen, bevorzugt zwischen ca. 10 und 80°C.  
30

Die Umladung kann mit wässrigen Alkalisilikatlösungen durchgeführt werden, bevorzugt ist Natrium-Wasserglas. Dabei kann die Silikatlösung verdünnt oder auch unverdünnt benutzt werden. Die Konzentration der Alkalisilikate in der wässrigen Lösung betragen ca. 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf handelsübliche 35 %ige Silikatlösung. Die Menge an Alkalisilikatlösung wird bei der Umladung bzw. Behandlung der wässrigen ZnO-Dispersion so bemessen, dass sich die genannte negative Ladung bei der Oberfläche der ZnO-Partikel einstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Alkalisilikatlösung Base zugesetzt, bevorzugt Alkalihydroxide. Besonders bevorzugt ist die Verwendung wässriger Natronlauge. Die Konzentration der Basen in der wässrigen Lösung beträgt üblicherweise 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 6 Gew.-%, bezogen auf 1N NaOH.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Silikatlösung zusätzlich zur Base noch Stabilisator beigegeben. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Polyacrylsäuresalzen, wie z.B. Polyacrylsäure-Na-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von 5100. Die Menge an zugegebenem Stabilisator in der wässrigen Lösung beträgt ca. 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Salz.

Die Umladungstemperatur kann zwischen dem Gefrierpunkt des Dispergiermittels und dessen Siedepunkt liegen, bevorzugt bei ca. 10 bis 80°C, besonders bevorzugt bei 20°C bis 60°C.

Die Umladung wird bevorzugt in einem mit einem Ultraturrax bestückten Reaktor durchgeführt. Dabei werden die Bedingungen sowohl bezüglich Zinkoxidkonzentration, als auch bezüglich der Durchmischungsbedingungen und der Scherkräfte so gewählt, dass das Zinkoxid bei der Umladung nicht ausflockt.

Die so erhaltene Zinkoxiddispersion kann durch Zugabe von Säuren, wie Schwefelsäure, Basen, wie Natronlauge, puffernden Substanzen, wie Natriumphosphaten, oder durch Verwendung von Ionentauschern, wie z.B. Lewatiten®, oder durch Dia-

filtration auf den gewünschten pH-Wert gestellt werden. Bevorzugt ist Verwendung von Ionentauschern.

5 Falls es erforderlich ist, kann die so erhaltene Zinkoxiddispersion z.B. durch Destillation, durch Zentrifugation oder Membranfiltration aufkonzentriert werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann die wässrige Zinkoxid-Dispersion zunächst durch geeignete Stabilisatoren stabilisiert und nachfolgend mit Alkalisilikatlösungen umgesetzt werden.

10

Alternativ kann die Umladung auch so erfolgen, dass die ZnO-Dispersion zunächst ausgeflockt und nachfolgend redispergiert wird.

15 Das verwendete Zinkoxid wird dabei in Wasser gegeben und durch Rühren dispergiert. Die so entstehende, je nach Konzentration und Dispergierzustand transluzente bis milchige Dispersion enthält ca. 0,01 bis 30 Gew.-% ZnO, vorzugsweise 0,05 bis 20, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-% ZnO.

20 Die Umladung wird so durchgeführt, dass die wässrige Zinkoxiddispersion und die wässrige Silikatlösung vereinigt werden. Dabei werden die Konzentrationen und die Durchmischungsbedingungen so gewählt, dass das Zinkoxid dabei ausflockt.

25 Die Flockungstemperatur kann zwischen dem Gefrierpunkt des Dispergiermittels und dessen Siedepunkt liegen, bevorzugt bei ca. 10 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 20°C und 70°C.

30 Nach der Flockung kann sogleich oder nach längerem Rühren, welches im oben angegebenen Temperaturintervall durchgeführt werden kann, durch Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation der Überstand vom Geflockten abgetrennt werden.

Die abgetrennte Flockung kann durch Zugabe von Wasser, aber auch durch Wasser-Stabilisator-Gemische, von denen bevorzugt Wasser-Polyelektrolyt-Gemische, besonders bevorzugt Wasser-Polyacrylsäure-Natriumsalz-Gemische, redispergiert werden. Dies kann durch Rühren, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, bevorzugt unter hohen Scherkräften, besonders bevorzugt durch Verwendung von Rotor-Stator Systemen und/oder Einwirkung von Ultraschall und/oder Düsenstrahldispersors geschehen.

Der redispergierte Anteil wird durch Filtration, Sedimentation, Zentrifugation oder einen entsprechenden Trennprozess vom nicht-dispergierten Rückstand getrennt. Die Vorgänge zur Redispergierung und Trennung können mehrfach wiederholt werden, um eine bessere Ausbeute an dispergiertem Material zu erhalten.

Die so erhaltene Zinkoxiddispersion kann wiederum durch Zugabe von Säuren oder Basen oder durch Verwendung von Ionentauschern auf den gewünschten pH-Wert eingestellt werden.

Falls es erforderlich ist, kann die so erhaltene Zinkoxiddispersion z.B. durch Destillation, durch Zentrifugation oder durch Membranfiltration aufkonzentriert werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine wässrige Zinkoxid-Dispersion zunächst durch Veränderung des pH-Wertes destabilisiert, bevorzugt durch Zugabe wässriger Alkalihydroxide, nach Absetzen vom Überstand getrennt und nachfolgend mit Wasser oder mit Wasser-Stabilisator-Gemischen, von denen Gemische aus Wasser und Natriumsalzen von Polyacrylsäuren bevorzugt sind, wieder aufgenommen. Dies kann durch Rühren, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, bevorzugt unter hohen Scherkräften, besonders bevorzugt durch Verwendung von Rotor-Stator Systemen und/oder Einwirkung von Ultraschall und/oder Düsenstrahldispersors geschehen.

Die so erhaltenen Dispersionen können durch Zugabe von wässrigen Alkalisilikatlösungen, ohne dass dies wie oben beschrieben zu Flockung führen würde, zu stabilen Dispersionen umgesetzt werden.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen anionisch stabilisierten Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid als Vulkanisationscoaktivator bei der Vulkanisation von Latexformkörpern.

- 10 Die erfindungsgemäßen anionisch stabilisierten Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid können - wie erwähnt - als Vulkanisationscoaktivatoren bei der Herstellung von Latices auf Basis von natürlichen und synthetischen Kautschuken aller Art eingesetzt werden.

- 15 Als Kautschuke, die für die Herstellung von Latices verwendet werden können, kommen neben den verschiedensten Naturlatexeinstellung synthetische Kautschuke, wie

- Polyisoprene,  
Acrylnitril-Butadien Copolymerisate,  
Acrylnitril-Butadien Copolymerisate carboxyliert,  
20 Acrylnitril-Butadien Copolymerisate carboxyliert und mit selbstvernetzenden Gruppen,

- Styrol-Butadien Copolymersate,  
Styrol-Butadien Copolymersate carboxyliert,  
Styrol-Butadien Copolymersate carboxyliert und mit selbstvernetzenden Gruppen,  
25 Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymersate,  
Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymersate carboxyliert,  
Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymersate carboxyliert und mit selbstvernetzenden Gruppen sowie

- Chlorbutadienlatices und Chlorbutadienlatices carboxyliert in Frage.  
30 Bevorzugt sind jedoch Naturlatex, Acrylnitril-Butadien Copolymerisate carboxyliert und Chlorbutadienlatices sowie Chlorbutadienlatices carboxyliert.

Bei der Vulkanisation der verschiedenen Kautschuklatices werden die erfindungs-  
gemäßen Zinkoxiddispersion in Mengen von etwa 2,0 bis 0,01, bevorzugt von 0,5 bis  
0,05, bezogen auf 100 Gew.-Teile einer Latexmischung (trocken/trocken) bei der  
5 Vulkanisation zugegeben.

**Beispiele**

Die optischen Bestimmungen des kolloidalen ZnO-Gehaltes wurden, so nicht anders beschrieben, mit einem Shimadzu UVVIS-Spektrometer unter Verwendung von 1 cm  
5 Quarz-Küvetten durchgeführt. Als Extinktionskoeffizient wurde  $\epsilon_{302} = 12,4 \text{ L/(g x cm)}$  verwendet.

Als Qualitätskennzahl Q für die Nano-ZnO Dispersionen wurde der Quotient der bei 350 und 400 nm in einer Quartzküvette (1 cm) mit einem UVVIS-Spektrometer (s.o.)  
10 bestimmten Extinktion genommen. Dabei gilt, dass je höher Q ist, desto geringer ist der im Spektrum enthaltene Streuanteil und desto besser dispergiert liegen die in der Dispersion enthaltenen Zinkoxidnanopartikel vor.

Die Zentrifugationsschritte wurden, so nicht anders vermerkt, in einer Laborzentrifuge der Fa. Heraeus (Cryofuge 6000i) mit einem 22,9 cm Rotor (Radius für Bechermitte) durchgeführt.  
15

**Beispiel 1**

20 Komponente A:

489,4 g einer 33,65 %igen methanolischen ZnO-Nanopartikel-Suspension, erhalten nach DE 199 07 704 A1, werden mit einer Lösung aus 10 g 6-Aminohexansäure in 1000 g Wasser versetzt, mit weiterem Wasser auf 4500 g aufgefüllt und durch  
25 Rühren (30 min) dispergiert. Das enthaltene Methanol wurde aus der Dispersion destillativ entfernt und die Dispersion auf 3 % ZnO durch Zugabe von Wasser eingestellt (5010 g, pH = 7,2, Qualitätskennzahl Q = 73).

**Komponente B:**

6,8 g Natrium-Wasserglas, Fa. Aldrich wurden mit 34 g 1N NaOH und 1,26 g Polyacrylsäure, Natriumsalz (Fluka 5100 (mittleres Molgewicht)) vermennt und mit  
5 Wasser auf 835 g aufgefüllt.

1670 g der Komponente A und die gesamte Komponente B wurden in getrennten Vorratsgefäßen vorgelegt und über Schlauchleitungen mit 50 ml/min (A) und 25  
10 nm/min (B) in eine Mischkammer, in der 300 ml Wasser vorgelegt wurden und die mit einem Ultraturrax (IKA, T25 Basic, Dispergierwerkzeug Typ S25N-18G) bei 24000 U/min) durchmischt wurde vermennt. Aus der Mischkammer wurde das aus der Vermischung von A und B gebildete Produkt kontinuierlich mit 75 ml/min in eine Vorlage abgeführt. Nach Abtrennung von 396,2 g Vorlauf und 266,9 g Nachlauf wurden 2042,3 g einer 2 % ZnO-Dispersion ( $Q=43$ ) erhalten. Diese Dispersion  
15 wurde mit 14,6 g eines schwach sauren Ionentauscherharzes (Abtropfgewicht; Lewatit® CNP80WS, Bayer AG) versetzt und 25 min bei 60°C gerührt. Nach Abtrennen des Ionentauscherharzes betrug der pH-Wert bei Raumtemperatur 8,3. Diese Dispersion wurde mit weiteren 2,9 g Polyacrylsäure, Na-Salz, gelöst in 60 g Wasser, versetzt (2054 g). 931,8 g dieser Dispersion wurden in einem Rotationsverdampfer  
20 auf eine Endkonzentration von 11 % ZnO eingeengt ( $Q=33$ ).

Die Ultrazentrifugennessung der so erhaltenen Dispersion ergab eine mittlere Agglomeratgröße von 33 nm ( $d_{50}$ -Wert der Massenverteilung).

25 **Beispiel 2** (Vergleich)  
(ohne Wasserglas)

1650 g einer wie in Beispiel 1 hergestellten, 3 %igen wässrigen Dispersion (Komponente A) und 825 g einer Mischung bestehend aus 33,8 g 1 N NaOH und 3,25 g  
30 Dispex N 40 und Wasser (Komponente B) wurden in getrennten Vorratsgefäßen vorgelegt und über Schlauchleitungen mit 50 ml/min (A) und 25 nm/min (B) in eine

Mischkammer, in der 300 ml Wasser vorgelegt wurden und die mit einem Ultraturrax (IKA, T25 Basic, Dispergierwerkzeug Typ S25N-18G) bei 24000 U/min) durchmischt wurde vermengt. Aus der Mischkammer wurde das aus der Vermischung von A und B gebildete Produkt kontinuierlich mit 75 ml/min in eine Vorlage abgeführt.

5 Nach Abtrennung von 395,4 g Vorlauf und 248,1 g Nachlauf wurden 2039,1 g einer 2 % ZnO-Dispersion ( $Q=17$ ) erhalten. Diese Dispersion wurde mit 15,5 g eines schwach sauren Ionentauscherharzes (Abtropfgewicht; Lewatit® CNP80WS, Bayer AG) versetzt und 15 min bei 60°C gerührt. Nach Abtrennen des Ionentauscherharzes betrug der pH-Wert bei Raumtemperatur 8,3. Nach kurzer Standzeit fiel auf, dass die

10 Dispersion entmischt war.

### **Beispiel 3.**

(Herstellung der anionisch stabilisierten Dispersion über Flockungsprozess, erfindungsgemäß)

15 200 g einer 31,2 %igen methanolischen Zinkoxiddispersion, erhalten wie in DE 199 07 704 A1 beschrieben und durch Querstromultrafiltration salzfrei gewaschen, wurden in einem Becherglas mit Wasser auf 833 g aufgefüllt und durch Rühren mit einem Blattrührer dispergiert (30 min). Anschließend wurde die Dispersion im Rotationsverdampfer bei 50°C Badtemperatur auf 600 g eingeengt.

20

In einem 1 L Becherglas wurde eine Mischung aus 10,3 g Natrium-Wasserglas, 20,8 g 1N Natronlauge und 278 g Wasser vorgelegt und die ZnO-Dispersion unter starkem Rühren mittels eines Ultraturrax (IKA, T25 Basic, bei 18000 U/min) über

25 einen Tropftrichter über 4 min zugegeben. Nach Ende der Zugabe wurde noch 1 min mit dem Ultraturrax gerührt, in einem Kolben überführt und bei 60°C 20 min mit einem Blattrührer gerührt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde 60 min bei 4240 U/min zentrifugiert. Die Überstände wurden dekantiert und die Rückstände mit 300 g Wasser aufgenommen und 30 min gerührt. Dann wurde erneut zentrifugiert (4240

30 U/min, 60 min) und die Überstände dekantiert. Die Rückstände wurden vereinigt, mit 500 g einer 0,1 % Polyacrylsäure, Natriumsalzlösung (Fluka, Polyacrylsäure,

Natriumsalz, 5'100) versetzt und 7 min im Ultraturrax (Ika Werke, T25 Basic) bei 18.000 U/min dispergiert. Vom nicht-dispergierten Anteil wurde durch Zentrifugation getrennt (4240 u/min, 40 min). Der Dispergierschritt wurde noch 2 mal wiederholt und die Überstände gesammelt (1607 g, 3,17 % ZnO, Q = 33). Die so

5 erhaltene, anionisch stabilisierte ZnO-Dispersion wurde mit einem schwach sauren Ionentauscher (Lewatit® CNP 80 WS) auf pH = 8,5 gestellt, mit 3,4 g Polyacrylsäure, Natriumsalz versetzt (Fluka, Polyacrylsäure, Na-Salz, 5'100) und im Rotationsverdampfer bei 60°C Badtemperatur auf 475 g eingeengt. Anschließend wurde erst über einen 1µm, dann über einen 0,2 µm Membranfilter filtriert. Die

10 erhaltene Dispersion hatte einen pH-Wert von 9, einen ZnO-Gehalt von 10,14 % und einen Q-Wert von 32. Eine Elementaranalyse ergab einen Zn-Gehalt von 8,5 %, entsprechend 10,6 % Zinkoxid.

Die Ultrazentrifugenzmessung ergab eine mittlere Agglomeratgröße von 28 nm (d<sub>50</sub>-Wert der Massenverteilung).

15

#### **Beispiel 4**

Verwendung der aus Beispiel 3 erhaltenen Dispersion zur Herstellung von Latexformkörpern

20 167 g eines Naturlatex der Type HA wird mit 5,0 Gew.- Teilen einer 10 %-igen Kalilauge Lösung und mit 1,25 Gew.- Teilen eines Stabilisators, bevorzugt eine 20 %-ige Kaliumlaurat-Lösung, bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt und stabilisiert. Dann werden 7,8 Gewichtsteile der gemahlenen Vulkanisationspaste mit einer Konzentration von 50% zugegeben. Diese Vulkanisationspaste besteht aus

25 1,5 Gew.-Teilen kolloidalem Schwefel, 0,6 Gew.-Teilen eines Zink-Dithiocarbamatbeschleunigers (ZDEC), 0,3 Gew.-Teilen eines Zink-Merkapto-benzothiazolbeschleuniger (ZMBT), und 1,0 Gew.-Teilen eines Alterungsschutzmittels auf Phenolbasis und einer 5 % wässrigen Lösung eines Dispergators bestehend aus einem Na-Salz eines Kondensationsproduktes aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd.

30 Diese Mischung wird dann mittels Zugabe von Wasser auf eine Konzentration von 45 % Feststoffgehalt eingestellt.

Daran anschließend folgt der Reifungsprozess (maturation) über 16 Stunden bei einer Temperatur von 30°C. Die Zugabe von 0,1 Gew.-Teilen eines nanoskaligen Zinkoxides, wie in Beispiel 3 beschrieben, mit einer eingestellten Konzentration von 10,1 %, zur besseren Verteilung, erfolgt unter Rühren kurz vor der Reifung.

Dieser gereifte Compound wird über ein 100 µ Filter filtriert. Anschließend erfolgt der Tauchprozess. Dieser wird auf besonders präparierten Glasplatten durchgeführt. Diese Glasplatten werden vorher in eine wässrige Koagulantlösung, bestehend aus 15 %-iger Kalziumnitratlösung mit einem Zusatz von 10 % einer feinteiligen Kreide getaucht und getrocknet. Die so präparierten Glasplatten werden, in die vorher beschriebene Mischung, ca. 20 sec getaucht um eine Filmabscheidung von ca. 0,20 mm zu erhalten.

Die so hergestellten Filme werden dann getrocknet bei 80°C in Heißluft (Dauer 30 min) und direkt anschließend erfolgt die Vulkanisation bei 120°C und einer Dauer von 5 min.

Die so hergestellten Filme werden nach einer Konditionierungsphase von 24 h im Normklima ungealtert einer Festigkeitsprüfung unterzogen, dabei werden die Modulis, die Festigkeit und die Bruchdehnung ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen in der wesentlich niedrigeren Dosierung vergleichbare Festigkeitswerte (27,9 MPa/5 min Vulkanisation) als die Vergleichsprüfung mit 1,0 Gew.-Teilen. Zinkoxid Weißiegel (29,1 MPa/5 min) oder eines Zinkoxides mit hoher Oberfläche mit 0,5 Gew.-Teilen (32,4 MPa/5 min).

Dabei ist der Modul bei 300 % Dehnung deutlich niedriger als bei den Vergleichsproben mit nicht erfindungsgemäß eingesetztem Zinkoxid Weißiegel (WS) oder einem Zinkoxid mit erhöhter Oberfläche. Dieser Effekt führt zu einem höheren Tragekomfort.

Die Bruchdehnung (864 %/5 min) zeigt ebenfalls höhere Werte als die Vergleichsprüfung mit 1,0 Gew.-Teilen Zinkoxid Weißsiegel (790 %/5 min) oder eines Zinkoxides mit hoher Oberfläche mit 0,5 Gew.-Teilen (843 %/5 min).

5

Die Beurteilung nach der Alterung zeigt deutliche Verbesserungen in der Stabilität nach 8,16 und 24 Stunden Lagerung in Heißluft bei 100°C. Die Degradation des Kautschuks schreitet langsamer voran als bei nicht erfindungsgemäßen Zinkoxiden. Die Festigkeitsverminderung beträgt hier nur 22,6 %. Im Vergleich zu herkömmlich eingesetztem Zinkoxid ist die Reduktion der Festigkeit bei 37,2 %.

10

### **Beispiel 5**

167 g eines Naturlatex der Type HA wird mit 5,0 Gew.-Teilen einer 10 %-igen Kalilauge Lösung und mit 1,25 Gew.-Teilen eines Stabilisators, bevorzugt eine 20 %-ige Kaliumlaurat-Lösung, bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt und stabilisiert. Dann werden 7,8 Gewichtsteile der gemahlenen Vulkanisationspaste mit einer Konzentration von 50 % zugegeben. Diese Vulkanisationspaste besteht aus 1,5 Gew.-Teilen kolloidalem Schwefel, 0,6 Gew.-Teilen eines Zink-Dithiocarbamatbeschleunigers (ZDEC), 0,3 Gew.-Teilen eines Zink-Merkapto-benzothiazolbeschleuniger (ZMBT), und 1,0 Gew.-Teilen eines Alterungsschutzmittels auf Phenolbasis und einer 5 % wässrigen Lösung eines Dispergators bestehend aus einem Na-Salz eines Kondensationsproduktes aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd.

15

20

Diese Mischung wird dann mittels Zugabe von Wasser auf eine Konzentration von 45 % Feststoffgehalt eingestellt.

25

Daran anschließend folgt der Reifungsprozess (maturation) über 16 Stunden bei einer Temperatur von 30°C. Die Zugabe von 0,05 Gew.-Teilen eines nanoskaligen Zinkoxides, wie in Beispiel 3 beschrieben, mit einer eingestellten Konzentration von 10,1 %, zur besseren Verteilung, erfolgt unter Rühren kurz vor der Reifung.

30

Dieser gereifte Compound wird über ein 100  $\mu$  Filter filtriert. Anschließend erfolgt der Tauchprozess. Dieser wird auf besonders präparierten Glasplatten durchgeführt. Diese Glasplatten werden vorher in eine wässrige Koagulantlösung, bestehend aus  
5 15 %-iger Kalziumnitratlösung mit einem Zusatz von 10 % einer feinteiligen Kreide getaucht und getrocknet. Die so präparierten Glasplatten werden, in die vorher beschriebene Mischung, ca. 20 sec getaucht um eine Filmabscheidung von ca. 0,20 mm zu erhalten.

10 Die so hergestellten Filme werden dann getrocknet bei 80°C in Heißluft (Dauer 30 min) und direkt anschließend erfolgt die Vulkanisation bei 120°C und einer Dauer von 5 min.

Die so hergestellten Filme werden nach einer Konditionierungsphase von 24 h im  
15 Normklima ungealtert einer Festigkeitsprüfung unterzogen, dabei werden die Modulis, die Festigkeit und die Bruchdehnung ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen in der nochmals reduzierten Dosierung vergleichbare Festigkeitswerte (29,6 MPa/5 min Vulkanisation) als die Vergleichsprüfung mit  
20 1,0 Gew.-Teilen Zinkoxid Weißsiegel (29,1 MPa/5 min) oder eines Zinkoxides mit hoher Oberfläche mit 0,5 Gew.-Teilen (32,4 MPa/5 min).

Dabei ist der Modul bei 300 % und 700 % Dehnung deutlich niedriger als bei den Vergleichsproben mit nicht erfindungsgemäß eingesetztem Zinkoxid Weißsiegel  
25 (WS) oder einem Zinkoxid mit erhöhter Oberfläche. Dieser Effekt führt zu einem höheren Tragekomfort.

Die Bruchdehnung (925 %/5 min) zeigt ebenfalls höhere Werte als die Vergleichsprüfung mit 1,0 Gew.-Teilen Zinkoxid Weißsiegel (790 %/5 min) oder eines Zink-  
30 oxides mit hoher Oberfläche mit 0,5 Gew.-Teilen (843 %/5 min).

Die Beurteilung nach der Alterung zeigt deutliche Verbesserungen in der Stabilität nach 8,16 und 24 Stunden Lagerung in Heißluft bei 100°C. Die Degradation des Kautschuks schreitet langsamer voran als bei nicht erfindungsgemäßen Zinkoxiden. Die Festigkeitsverminderung beträgt hier nur 19,6 %. Im Vergleich zu herkömmlich  
5 eingesetztem Zinkoxid ist die Reduktion der Festigkeit bei 37,2 %.

**Patentansprüche**

1. Anionisch stabilisierte, wässrige Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von  $\leq 30$  und einer  
5 mittleren Agglomeratgröße von  $\leq 100$  nm, wobei die Oberfläche der Zinkoxidpartikel bei pH-Werten  $\geq 7$  eine negative Ladung aufweist und der Gehalt an nanopartikulärem Zinkoxid in der Dispersion 0,01 bis 30 Gew.-% beträgt.
2. Anionisch stabilisierte, wässrige Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Zinkoxidpartikel bei pH-Werten  $\geq 7$  eine negative Ladung, ausgedrückt als  
10 negatives Zetapotential, von  $< -30$  mV aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung von anionisch stabilisierten, wässrigen Dispersionen von nanopartikulärem Zinkoxid nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Zinkoxid-Dispersion, welche Zinkoxidpartikel mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von  $\leq 30$  und einer  
15 mittleren Agglomeratgröße von  $\leq 100$  nm enthält, mit Alkalisilikatlösungen behandelt, wobei der Gehalt an Zinkoxid in der Dispersion 0,01 bis  
20 30 Gew.-% beträgt.
4. Verwendung der anionisch stabilisierten Dispersion von nanopartikulärem Zinkoxid nach Anspruch 1 als Vulkanisationsaktivatoren für die  
25 Vulkanisation von Latex- Formkörpern.