



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 36 622 T2 2008.07.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 203 056 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 36 622.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR00/02307**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 958 673.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/012729**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09C 1/00 (2006.01)**

C08K 3/34 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9910636 13.08.1999 FR

(73) Patentinhaber:

Rhodia Chimie, Courbevoie, FR

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 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:

**Ladouce, Laurence, F-59800 Lille, FR; BOMAL,
Yves, F-75018 Paris, FR**

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNG VERWENDBAR ALS VERSTÄRKENDER FÜLLSTOFF IN POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN**

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 betrifft eine Zusammensetzung, die als verstärkender Füllstoff in Polymerzusammensetzungen verwendet werden kann und durch Trocknen einer Suspension erhalten wird, die Partikel mit einem Formfaktor von kleiner 15 sowie in einem Polymermedium dispergierbare Partikel aufweist.

[0002] Sie betrifft ebenfalls Polymerzusammensetzungen, die diese Zusammensetzung enthalten.

[0003] Schließlich betrifft sie des Weiteren Endprodukte auf Basis dieser Polymerzusammensetzungen.

[0004] Es ist bekannt, weiße verstärkende Füllstoffe in Polymeren zu verwenden, insbesondere Elastomere, besonders ausgefällte Silica.

[0005] Es ist auf allgemeine Weise bekannt, dass es zum Erhalten optimaler Verstärkungseigenschaften, verliehen durch einen Füllstoff, angemessen ist, dass dieser in der Polymermatrix in einer Endform vorhanden ist, die gleichzeitig so fein geteilt wie möglich ist und so homogen wie möglich verteilt ist. Nun können diese Bedingungen nur erfüllt werden, wenn sich einerseits der Füllstoff beim Mischen mit dem Polymer sehr gut in die Matrix einschließt (Einschließbarkeit des Füllstoffs) und sich in Form eines sehr feinen Pulvers deagglomeriert (Deagglomerieren des Füllstoffs) und andererseits das aus diesem Deagglomeriervorgang hervorgegangene Pulver wiederum perfekt und homogen in dem Polymer dispergiert (Dispersion des Pulvers).

[0006] Des Weiteren können aufgrund reziproker Affinitäten die Füllstoffpartikel nachteiligerweise dazu neigen, in der Elastomermatrix miteinander zu agglomerieren. Diese Interaktionen Füllstoff/Füllstoff haben nachteiligerweise zur Folge, dass die Verstärkungseigenschaften eingeschränkt werden und deutlich niedriger sind, als sie theoretisch erreichbar wären, wenn alle Interaktionen Füllstoff/Polymer, die während des Mischvorgangs erzeugt werden könnten, wirksam erhalten werden würden.

[0007] Weiterhin neigen diese Interaktionen in unbehandeltem Zustand dazu, die Steifigkeit und die Konsistenz der Mischung zu erhöhen, wodurch ihre Verarbeitung schwieriger wird.

[0008] Seit einigen Jahren wird insbesondere ausgefällte Silica, die in Polymermedium dispergierbar ist, das heißt, die ein ihrem Anwendungsmedium eine erhöhte Dispergierbarkeit aufweist, verwendet.

[0009] Es können gleichermaßen Assoziationen von Füllstoffen verwendet werden, die durch direktes Mischen jedes Füllstoffs in fester Form, zum Beispiel dispergierbare ausgefällte Silica und Alumina, gleichermaßen erhalten werden können. Jedoch findet sich die eingeschränkte Dispergierbarkeit des einen der Füllstoffe in dem Anwendungsmedium bei Verwendung der Assoziation wieder, und die Verstärkungseigenschaften der erhaltenen Polymerzusammensetzungen sind nicht immer zufriedenstellend: es wird in den so additivierten Polymerzusammensetzungen das Vorhandensein agglomerierter Objekte festgestellt, die einen Durchmesser von etwa zehn Mikrometer Durchmesser erreichen können, was für die Eigenschaften der Zusammensetzungen schädlich ist.

[0010] Ziel der Erfindung ist es, eine Zusammensetzung vorzusehen, welche auf bestimmte Weise aus wenigstens zwei Bestandteilen hergestellt wird, von denen einer in dem Polymermedium dispergierbar ist, wobei der andere vorzugsweise nicht in einem derartigen Medium dispergierbar ist, und welche, wenn sie als Füllstoff in Polymerzusammensetzungen verwendet wird, diesen einen sehr zufriedenstellenden Kompromiss aus mechanischen, rheologischen und dynamischen Eigenschaften verleiht und welche diesen verbesserte Eigenschaften verleiht bezogen auf jene, die erhalten werden, wenn als Füllstoff die direkte Mischung jedes dieser Bestandteile in fester Form verwendet wird.

[0011] Zu diesem Zweck wird mit der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung offenbart, welche durch Trocknen einer Suspension (im Allgemeinen wässrig) erhalten wird, die zum einen mineralische oder organische Partikel A mit einem Formfaktor von kleiner 15 aufweist, und zum anderen mineralische oder organische Partikel B, die in Polymermedium dispergierbar sind.

[0012] Im Allgemeinen wird die Zusammensetzung gemäß der Erfindung durch Trocknen einer Suspension zubereitet, die durch Mischen wenigstens einer Suspension (im Allgemeinen wässrig) aus mineralischen oder organischen Partikeln A mit einem Formfaktor von kleiner 15 mit wenigstens einer Suspension (im Allgemeinen wässrig) aus organischen oder mineralischen Partikeln B, die in Polymermedium dispergierbar sind, erhalten wird; mit anderen Worten wird die Zusammensetzung gemäß der Erfindung im Allgemeinen durch Co-Trock-

nen zweier Suspensionen aus Partikeln A und B erhalten.

[0013] Jede dieser beiden Suspensionen kann in der Form einer Suspension verwendet werden, die direkt aus dem Verfahren zur Herstellung der Partikel A oder B hervorgegangen ist.

[0014] Jede der beiden Suspensionen kann ebenfalls durch Redispersion der Partikel A oder B in fester Form (trockener Form) in einem flüssigen Medium erhalten worden sein. Die Partikel A und/oder B können zuvor wenigstens teilweise einer Oberflächenbehandlung unterzogen worden sein.

[0015] Es kann bevorzugt werden, dass das Mischen der beiden Suspensionen einen Homogenisierungsvorgang oder eine Behandlung umfasst, die ein Deagglomerieren der Partikel ermöglicht, wie beispielsweise Nasszerkleinerung, Ultraschall; üblicherweise besteht dieser Homogenisierungsvorgang aus einem mechanischen Rühren.

[0016] Ein Stabilisator, zum Beispiel ein Hydrokolloid, kann gegebenenfalls während des Mischen hinzugegeben werden.

[0017] Der Vorgang des Trocknen (oder Co-Trocknens) kann durch jedes an sich bekannte Mittel durchgeführt werden.

[0018] Jedoch wird gemäß einer sehr bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das Trocknen mittels Zerstäubung (Co-Zerstäubung), das heißt mittels Pulverisation der Suspension in einer warmen Atmosphäre ("spray-drying") durchgeführt. Die Zusammensetzung gemäß der Erfindung kann folglich "Co-Zerstäubungsprodukt" genannt werden. Die Ausgangstemperatur des verwendeten Zerstäubers ist für gewöhnlich kleiner als 170°C, vorzugsweise kleiner als 140°C; sie liegt zum Beispiel zwischen 100 und 135°C. Das Trocknen kann mit jeder Art geeignetem Zerstäuber durchgeführt werden, insbesondere einem Turbinenzerstäuber, einem Düsenzerstäuber; vorzugsweise wird ein Düsenzerstäuber verwendet, insbesondere mit Flüssigdruck.

[0019] Die Zusammensetzung gemäß der Erfindung, die am Ende des Trocknungsvorgangs erhalten wird, liegt in fester Form (trockener Form) vor. Sie kann, insbesondere wenn das Trocknen mittels eines Düsenzerstäubers durchgeführt wird, in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Kügelchen vorliegen, deren mittlere Größe wenigstens 80 µm, insbesondere wenigstens 100 µm, zum Beispiel wenigstens 150 µm betragen kann; die Größe beträgt im Allgemeinen höchstens 300 µm. Die mittlere Größe wird entsprechend der Norm NF X 11507 (Dezember 1970) durch Trockensieben und Bestimmen des Durchmessers gemäß einem kumulierten Überlauf von 50% gemessen.

[0020] Am Ende des Trocknungsvorgangs kann die erhaltene Zusammensetzung, wenn dies gewünscht wird, einer Zerkleinerung oder einem anderen Schritt des Formens, beispielsweise Granulieren, Verdichten, Extrudieren, unterzogen werden.

[0021] Die mineralischen oder organischen Partikel A und B, die am Anfang verwendet wurden, um die Zusammensetzung gemäß der Erfindung herzustellen, werden in dem Suspensionsmedium dispergiert, falls erforderlich, indem ein Additiv verwendet wird oder an der Dispersion eine Nachbehandlung zur Unterstützung durchgeführt wird.

[0022] Die mineralischen oder organischen Partikel A weisen einen Formfaktor, der als das Verhältnis der größten mittleren Abmessung der Partikel A zu der kleinsten mittleren Abmessung der Partikel A, definiert ist, von kleiner als 15, insbesondere höchstens 12 auf.

[0023] Im Allgemeinen weisen die Partikel A eine mittlere Aggregatgröße kleiner als 1 µm, insbesondere kleiner als 0,8 µm, zum Beispiel kleiner als 0,5 µm auf.

[0024] Die Partikel A, die am Anfang verwendet wurden, um die Zusammensetzung gemäß der Erfindung herzustellen, sind vorzugsweise mineralische Partikel.

[0025] Die Partikel A können also Silicoaluminat- oder Titandioxidpartikel sein.

[0026] Die Partikel A können ebenfalls Hydroxycarbonat-, Hydroxyoxycarbonat- oder Aluminium- oder Magnesiumoxycarbonatpartikel oder Hydrotalcitpartikel sein.

[0027] Vorzugsweise sind die Partikel A Aluminapartikel.

[0028] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann die Alumina insbesondere durch Autoklavenbehandlung einer Böhmit- oder vorzugsweise einer Pseudo-Böhmit-Suspension, insbesondere in Gegenwart wenigstens einer Säure, insbesondere Essigsäure (beispielsweise mit einem Molverhältnis Essigsäure/ Al_2O_3 zwischen 1,5 und 5, insbesondere zwischen 2 und 4), erhalten werden. Das Autoklavieren wird üblicherweise in einer Stufe mit einer Temperatur zwischen 110 und 150°C durchgeführt, wobei die Stufe eine Dauer von 6 bis 10 Stunden aufweist. Dem Autoklavieren kann gegebenenfalls eine chemische und/oder thermische Nachbehandlung (Neutralisation, Kalzinieren zum Beispiel) folgen.

[0029] Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist die Alumina ein kristallines Monohydrat im Wesentlichen in Form von Böhmit, das durch Co-Ausfällen von Sodaluminat mit Aluminiumsulfat erhalten wird.

[0030] Die Partikel A, die am Anfang verwendet wurden, um die Zusammensetzung gemäß der Erfindung herzustellen, sind im Gegensatz zu den Partikeln B im Allgemeinen nicht in dem Anwendungsmedium, das heißt im Polymermedium, dispergierbar. Nun wurde überraschenderweise festgestellt, dass aufgrund des Verfahrens zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß der Erfindung die Dispergierbarkeit der Partikel A bei Verwendung der Zusammensetzung als Füllstoff in einer Polymerzusammensetzung im Allgemeinen wesentlich verbessert war; so wurde auf einer durch Elektronenmikroskopie beim Zerkleinern erhaltenen Fotografie festgestellt, dass in der so additivierten Polymerzusammensetzung kein oder nur ein sehr geringes Agglomerat oder Aggregat entdeckt werden kann, wohingegen im Fall der Polymerzusammensetzung, die als Füllstoff die direkte Mischung der Partikel A und der Partikel B in fester Form enthält, ein bedeutendes Vorhandensein agglomerierter Objekte zu sehen ist, die einen Durchmesser von ungefähr 10 Mikrometer erreichen können; die Qualität der Makrodispersion der Partikel B, insbesondere im Fall von Alumina, in der Kautschukzusammensetzung kann also wesentlich verbessert werden.

[0031] Die Partikel B, die am Anfang verwendet wurden, um die Zusammensetzung gemäß der Erfindung herzustellen, sind in Polymermedium dispergierbar, das heißt, dass sie in ihrem Anwendungsmedium eine erhöhte Dispergierbarkeit aufweisen.

[0032] Im Rahmen der Erfindung sind die Partikel A und die Partikel B unterschiedlicher chemischer Art (wenn beispielsweise die Partikel A Titandioxidpartikel sind, sind die Partikel B nicht aus Titandioxid (identisch oder nicht zu jenen, aus dem die Partikel A gebildet sind) gebildet).

[0033] Die Partikel B bestehen vorzugsweise aus Partikeln ausgefällter Silica mit einer erhöhten Fähigkeit zur Dispersion in Polymermedium, insbesondere in Elastomeren.

[0034] Wie weiter oben angegeben ist, können die Partikel ausgefällter Silica, die eine erhöhte Fähigkeit zur Dispersion in Elastomeren aufweisen, für die Herstellung der Zusammensetzung gemäß der Erfindung in Form einer Suspension, die direkt aus deren Herstellungsverfahren hervorgegangen ist, verwendet werden. Sie können ebenfalls verwendet werden, indem sie in einem Medium redispersiert werden, nachdem sie in fester Form hergestellt wurden.

[0035] Unter den geeigneten ausgefällten Silica können jene genannt werden, die oder deren Herstellungsverfahren in den Schriften EP 0520862, WO 95/09127, WO 95/09128 beschrieben wurden.

[0036] Es kann beispielsweise aus Partikeln ausgefällter Silica gewählt werden, zum Beispiel in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Kügelchen, insbesondere mit einer mittleren Größe von 80 µm, welche eine solche Porenverteilung aufweisen, dass das Porenvolumen, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser zwischen 175 und 275 Å liegt, wenigstens 50% des Porenvolumens, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser kleiner oder gleich 400 Å ist, beträgt.

[0037] Es können ebenfalls Partikel ausgefällter Silica gewählt werden, welche einen Faktor des Deagglomerierens mit Ultraschall (F_D) von mehr als 5,5 ml und nach Deagglomerieren mit Ultraschall einen mittleren Durchmesser (σ_{50}) von kleiner als 5 µm aufweisen; vorzugsweise weisen die Partikel ausgefällter Silica des Weiteren eine solche Porenverteilung auf, dass das Porenvolumen, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser zwischen 175 und 275 Å liegt, wenigstens 50% des Porenvolumens, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser kleiner oder gleich 400 Å ist, beträgt.

[0038] Es können ebenfalls Partikel ausgefällter Silica gewählt werden, welche einen Faktor des Deagglomerierens mit Ultraschall (F_D) von mehr als 11 ml und nach Deagglomerieren mit Ultraschall einen mittleren Durchmesser (φ_{50}) von kleiner als 2,5 μm aufweisen.

[0039] Die Porenvolumen werden mittels Porosimetrie mit Quecksilber gemessen; jede Probe wird wie folgt hergestellt: jede Probe wird zuvor für 2 Stunden im Ofen bei 200°C getrocknet, dann innerhalb 5 Minuten nach der Entnahme aus dem Ofen in einem Probenbehälter angeordnet und unter Vakuum entgast, zum Beispiel mittels einer Drehschieberpumpe; die Porendurchmesser werden gemäß der WASHBURN-Gleichung mit einem Kontaktwinkel θ gleich 140° und einer Oberflächenspannung γ gleich 484 dyn/cm (Porosimeter MIC-ROMERITICS 9300) berechnet.

[0040] Die Dispersionsfähigkeit der ausgefällten Silica wird mittels eines Tests bewertet, der entsprechend dem folgenden Protokoll durchgeführt wird:

Die Kohäsion der Agglomerate wird durch Granulometrie (durch Laserdiffraktion) gemessen, die an einer zuvor durch Ultraschall deagglomerierten Silica-Suspension durchgeführt wird; es wird folglich die Dispersionsfähigkeit der Silica (Trennung der Objekte von 0,1 bis einige 10 Mikrometer) gemessen. Das Deagglomerieren durch Ultraschall wird mittels eines Sonifikators VIBRACELL BIOBLOCK (600W) durchgeführt, der mit einer Sonde mit einem Durchmesser von 19 mm ausgestattet ist. Die granulometrische Messung wird mittels Laserdiffraktion mit einem SYMPATEC-Granulometer durchgeführt.

[0041] In einer Tablettiermaschine (Höhe: 6 cm und Durchmesser: 4 cm) werden 2 Gramm Silica abgewogen und durch Hinzufügen von elektrolytfreiem Wasser auf 50 Gramm ergänzt: es wird somit eine wässrige Suspension zu 4% Silica hergestellt, die für 2 Minuten durch magnetisches Rühren homogenisiert wird. Dann wird wie folgt mit Ultraschall deagglomeriert: die Sonde wird mit einer Länge von 4 cm eingetaucht, wobei die Ausgangskraft so gesteuert wird, dass eine Ablenkung der Nadel der Stärkeskala erhalten wird, die 20% anzeigt. Das Deagglomerieren wird für 420 Sekunden durchgeführt. Dann wird die granulometrische Messung durchgeführt, nachdem in das Gefäß des Granulometers eine bekannte Menge (ausgedrückt in ml) der homogenisierten Suspension eingebracht wurde.

[0042] Der Wert des mittleren Durchmessers φ_{50} , der erhalten wird, ist umso kleiner, je höher die Dispersions-/Deagglomerierfähigkeit der Silica ist. Es wird ebenfalls das Verhältnis ($10 \times$ Menge der eingebrachten Suspension (in ml))/optische Dichte der Suspension, detektiert mittels des Granulometers (wobei diese optische Dichte im Bereich von 20 liegt), bestimmt. Dieses Verhältnis zeigt den Gehalt an Partikeln mit einer Größe kleiner als 0,1 μm an, die nicht von dem Granulometer detektiert wurden. Das Verhältnis, das Faktor des Deagglomerierens mit Ultraschall (F_D) genannt wird, ist umso höher, je höher die Dispersions-/Deagglomerierfähigkeit der Silica ist.

[0043] Die Partikel ausgefällter Silica, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden können, können eine spezifische Oberfläche CTAB zwischen 50 und 240 m^2/g , vorzugsweise zwischen 100 und 240 m^2/g , insbesondere zwischen 140 und 240 m^2/g , aufweisen; sie kann folglich zwischen 140 und 200 m^2/g , zum Beispiel zwischen 140 und 170 m^2/g , liegen. Die spezifische Oberfläche CTAB ist die Außenfläche, die gemäß der Norm NF T 45007 (November 1987) (5.12) bestimmt wird.

[0044] Um die Zusammensetzung gemäß der Erfindung herzustellen, beträgt die Menge an Partikeln B, die verwendet werden, 0,1 bis 99,9 Gew.-%, und, insbesondere wenn die Partikel B Partikel ausgefällter Silica sind, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-%, beispielsweise 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an verwendeten Partikeln A und B.

[0045] Eine besonders interessante Anwendung der Zusammensetzung gemäß der Erfindung ist die Anwendung als verstärkender Füllstoff in Polymerzusammensetzungen. Sie verleiht der Letztgenannten einen sehr zufriedenstellenden Kompromiss aus mechanischen, rheologischen und dynamischen Eigenschaften, und insbesondere werden die Eigenschaften im Vergleich zu jenen verbessert, die mit einer Verwendung der direkten Mischung aus Partikeln A und aus Partikeln B in fester Form als Füllstoff erhalten werden.

[0046] Die Polymerzusammensetzungen, in denen als verstärkender Füllstoff die Zusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet wird und welche einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden, basieren im Allgemeinen auf einem oder mehreren Polymeren oder Copolymeren, insbesondere einem oder mehreren Elastomeren (insbesondere thermoplastischen Elastomeren), die vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur zwischen -150 und +300°C, beispielsweise zwischen -150 und 20°C, aufweisen.

[0047] Als mögliche Polymere können insbesondere die Dienpolymere, ganz besonders die Dienelastomere, genannt werden.

[0048] Zum Beispiel können natürlicher Kautschuk, die Polymere oder Copolymere, die von aliphatischen oder aromatischen Monomeren stammen, die wenigstens einfach ungesättigt sind (wie beispielsweise insbesondere Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Styrol), Butylpolyacrylat oder deren Assoziationen genannt werden; es können ebenfalls silikonierte Elastomere und halogenierte Polymere genannt werden.

[0049] Das Polymer (Copolymer) kann ein Masse(co)polymer, ein Latex aus Polymer (Copolymer) oder auch eine Lösung aus Polymer (Copolymer) in Wasser oder jede andere geeignete dispergierende Flüssigkeit sein.

[0050] Die Polymerzusammensetzungen können mit Schwefel vulkanisiert werden.

[0051] Im Allgemeinen weisen sie wenigstens ein Kopplungsmittel und/oder wenigstens ein Überlappungsmittel auf; sie können ebenfalls unter anderem ein Antioxidans aufweisen.

[0052] Vorteilhafterweise weisen sie außer der Zusammensetzung gemäß der Erfindung keine anderen verstärkenden Füllstoffe auf.

[0053] Das Gewichtsverhältnis der Zusammensetzung gemäß der Erfindung in der Polymerzusammensetzung kann in einem ausreichend großen Bereich variieren. Im Allgemeinen stellt es 25 bis 70%, zum Beispiel 35 bis 60% der Menge des oder der Polymere dar.

[0054] Die vorliegende Erfindung betrifft gleichermaßen Endprodukte auf Basis der zuvor beschriebenen Polymerzusammensetzungen. Als Endprodukte können Bodenbeläge, Schuhsohlen, Teile der Raupenkette von Fahrzeugen, Mäntel für Reifen (insbesondere die Seiten und die Lauffläche des Reifens), Rollen für Seilbahnen, Dichtungen für elektrische Haushaltsgeräte, Ummantelungen, Kabel, Antriebsriemen genannt werden.

[0055] Die folgenden Beispiele stellen die Erfindung dar, ohne ihren Schutzzumfang einzuschränken.

BEISPIEL 1

[0056] Es wird eine Suspension mit einem Gehalt an Al_2O_3 von 64 g/l gebildet, indem 250g Pseudo-Böhmit (erhalten durch Co-Ausfällen von Sodaaluminat mit Aluminiumsulfat und mit einem Trockenextrakt an Al_2O_3 von 70%) mit 2,7 Litern Wasser gemischt wird. Diese Suspension wird mittels eines mechanischen Rührers (Rayneri Turbo test 200) mit einer Geschwindigkeit von 2000 U/min für 20 Minuten gerührt. Der pH der Suspension beträgt dann 7,9.

[0057] Dann werden unter Rühren 309 g Essigsäure hinzugefügt, und es wird für 20 Minuten weiter gerührt. Der endgültige pH beträgt 2,9 und das endgültige Volumen 3 Liter. Das Molverhältnis Essigsäure/ Al_2O_3 beträgt 3.

[0058] Die erhaltene Suspension wird in einem Glas-Autoklaven mit einer Kapazität von 5 Litern angeordnet und unter den untenstehenden Bedingungen einem Autoklavieren unterzogen:

- Rührgeschwindigkeit: 560 U/min;
- Dauer des Temperaturanstiegs: 1 Stunde
- Temperaturstufe: 130°C;
- Dauer der Stufe: 8 Stunden.

[0059] Am Ende des Autoklaviervorgangs wird die so hergestellte Suspension mittels eines Düsenzerstäubers bei einer Eingangstemperatur und einer Ausgangstemperatur des Zerstäubers jeweils gleich 400°C und 120°C getrocknet. Die erhaltene Alumina (in Form von Partikeln) wird mit AL1 bezeichnet.

BEISPIEL 2

[0060] Es wird eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung hergestellt.

- a) Dazu wird die in Beispiel 1 hergestellte Alumina AL1 in Suspension in Wasser gebracht, um eine Suspension zu 58 g/l an Al_2O_3 zu erhalten.
- b) Des Weiteren wird Beispiel 12 aus der Patentanmeldung EP 0520862 mit Ausnahme des Schritts des Zerstäubens verwendet. Somit wird die in Beispiel 1 der Patentanmeldung EP 0520862 erhaltene Brühe

aus ausgefällter Silica mittels einer Filterpresse derart gefiltert und gewaschen, dass ein Silicakuchen erhalten wird, dessen Abbrand 79% (also ein Gehalt an Trockenmaterial von 21 Gew.-%) beträgt; dieser Kuchen wird dann durch mechanische und chemische Wirkung verflüssigt (Hinzufügen einer Menge Natriumaluminat, die einem Gewichtsverhältnis Al/SiO₂ von 3000 ppm entspricht); am Ende dieses Spaltungsvorgangs wird eine Suspension ausgefällter Silica (in Form eines pumpbaren Kuchens) mit einem pH gleich 6,3 erhalten.

c) Dann werden 0,99 Liter der in a) erhaltenen Aluminasuspension für 10 Minuten in einem Rayneri-Rührer, der mit einer Schaufel zum Entflocken ausgestattet ist, bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min gerührt; der pH der Suspension beträgt 3,2. Parallel dazu wird 1 Liter Wasser zu 713 g der Suspension aus ausgefällter Silica, die in b) erhalten wurde, hinzugefügt, und die so hergestellte Suspension wird ebenfalls für 10 Minuten in einem Rayneri-Rührer, der mit einer Schaufel zum Entflocken ausgestattet ist, bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min gerührt.

d) Die in c) erhaltene Lösung ausgefällter Silica wird schnell zu der in c) erhaltenen Aluminasuspension unter mechanischem Rühren (Rayneri Turbo test 200) hinzugefügt. Das Gemisch wird für 15 Minuten (2000 U/min) gerührt. Die erhaltene Suspension weist einen pH von 3,7 auf.

e) Die in d) hergestellte Suspension wird mittels eines Düsenzerstäubers getrocknet, bei einer Eingangstemperatur und einer Ausgangstemperatur des Zerstäubers jeweils gleich 400°C und 120°C getrocknet. Die erhaltene Zusammensetzung wird mit C1 bezeichnet.

BEISPIEL 3

[0061] Es werden zwei Polymerzusammensetzungen hergestellt:

- die eine enthält die Zusammensetzung C1 gemäß der Erfindung (Zusammensetzung 1)
- die andere enthält eine direkte Mischung aus der Alumina AL1 und der ausgefällten Silica (mit MP1 bezeichnet), die am Ende des Beispiels 12 der Patentanmeldung EP 0520862 erhalten wurde (Vergleichszusammensetzung R).

Tabelle 1

(Zusammensetzungen in Anteilen, in Gewicht)

	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung R
SBR ⁽¹⁾	100	100
C1	50	0
AL1	0	12,5
MP1	0	37,5
Silan Si69 ⁽²⁾	4	4
Diphenylguanidin	1,45	1,45
Stearinsäure	2,5	2,5
Zinkoxid	2,5	2,5
Antioxidans ⁽³⁾	1,45	1,45
Sulfenamid ⁽⁴⁾	2	2
Schwefel	1	1

(1) Copolymer Styrol Butadien synthetisiert in Lösung (Typ Buna VSL 5525-1) mit 27,3% Öl

(2) Kopplungsmittel Füllstoff/Polymer (vermarktet von der Firma Degussa)

(3) N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin

(4) N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid

[0062] Die Zusammensetzungen werden hergestellt durch thermo-mechanisches Bearbeiten der Elastomere in einem Innenmischer (Typ BRABENDER) mit einem Volumen von 70 cm³ in zwei Schritten mit einer mittleren Geschwindigkeit der Flügel von 80 U/min, bis eine Temperatur von 110°C erhalten wird, wobei diesem Schritt ein Schritt zur Fertigstellung folgt, der in einem Außenmischer durchgeführt wird.

[0063] Das Vulkanisieren der Zusammensetzungen ist an die Vulkanisierungskinetiken der entsprechenden

Gemische angepasst.

[0064] Die Eigenschaften der Zusammensetzungen werden nachstehend angeführt, wobei die Messungen entsprechend der folgenden Normen und/oder Verfahren durchgeführt wurden (an den vulkanisierten Zusammensetzungen):

Rheologische und Vulkanisiereigenschaften

- Konsistenz Mooney: Norm NF T 43005 (Messung von Mooney Large (1 + 4) bei 100°C mittels eines Mooney-Viskosimeters).
- Vulkanisation: Norm NF T 43015.

[0065] Es wird, insbesondere für das Messen des Paars mini (C_{min}) und des Paars maxi (C_{max}), ein Rheometer Monsanto 100 S verwendet.

[0066] T_{s2} entspricht der Zeit, in welcher die Steuerung des Gemischs möglich ist; ab T_{s2} wird das Kautschukgemisch hart (Start der Vulkanisation).

[0067] T_{90} entspricht der Zeit, nach der 90% der Vulkanisation durchgeführt wurden.

Mechanische Eigenschaften

- Zug (Module, Verformungsbruch, Spannungsbruch): Norm NF T 46002.
Die Module x% entsprechen der Spannung gemessen bei x% der Verformung unter Zug.
- Reißfestigkeit: Norm DIN 53-507
- Härte Shore A: Norm ASTM D2240
Der betreffende Wert wird 15 Sekunden nach Anwenden der Kraft bestimmt.

Dynamische Eigenschaften (Payne-Effekt)

[0068] Das reale (G') und imaginäre (G'') Modul sowie die Tangente des Verlustwinkels ($\tan \delta$), definiert als das Verhältnis G'' zu G' , werden bei bestimmten Verformungsgraden mit einem mechanischen Spektrometrie-gerät (Viskoanalysator VA2000 von Metravib RDS) gemessen.

[0069] Die Versuchsbedingungen sind wie folgt:

Die Probengläser sind parallelepipedförmig (Länge 6 mm, Breite 4 mm, Dicke ungefähr 2,5 mm). Eine sinusförmige Verformung der Wachstumsamplitude wird bei einer konstanten Frequenz von 5 Hz angewendet. Bei jedem Verformungsgrad werden G' , G'' und $\tan \delta$ gemessen. Untenstehend bezieht sich $\Delta G'$ auf den Unterschied zwischen dem Modul G' , gemessen bei einer Scherverformung von 0,001, und dem Modul G' , gemessen bei einer Scherverformung von 1, und $\tan \delta_{max}$ entspricht dem Maximum der Tangente des Verlustwinkels als Funktion der Verformung.

Tabelle 2

	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung R
Konsistenz Mooney	60	43
Vulkanisation		
Cmin (In·lb)	10,9	7,4
Ts2 (min)	12	10
T90 (min)	41	39
Cmax (In·lb)	72	69
mechanisch		
Modul 100% (MPa)	2,6	2,6
Modul 300% (MPa)	11,1	9,9
Verformungsbruch (%)	490	460
Spannungsbruch (MPa)	20,8	17,9
Reißfestigkeit (Kn/m)	16,8	10,5
Härte Shore A	67	64
Dynamisch (Payne-Effekt)		
$\Delta G'$ (MPa)	11,3	6,8
$\tan \delta$ max	0,53	0,49

[0070] Es wird festgestellt, dass die Zusammensetzung 1 gemäß der Erfindung einen besseren Kompromiss an Eigenschaften aufweist als die Vergleichszusammensetzung R.

[0071] Des Weiteren zeigt ein Vergleich der Fotografien, die mit dem Elektronenmikroskop beim Zerkleinern der beiden Zusammensetzungen erhalten wurden, dass in der Zusammensetzung 1 gemäß der Erfindung kein Agglomerat oder Aggregat entdeckt werden kann, wohingegen im Fall der Vergleichszusammensetzung R das Vorhandensein agglomerierter Objekte von etwa zehn Mikrometer Durchmesser festgestellt wird; die Qualität der Makrodispersion aus Alumina in der Polymerzusammensetzung ist im Fall der Zusammensetzung 1 gemäß der Erfindung deutlich verbessert.

BEISPIEL 4

[0072] In einen statischen Mischer (Lightnin) werden die folgenden Reagenzien zu den unten angegebenen Konzentrationen und Durchsätzen eingegeben:

- Aluminiumsulfat (22,75 g/l – 500 l/h)
- Sodaaluminat (290 g/l – 86 l/h)

[0073] Die Temperatur wird auf 60°C gehalten.

[0074] Bei Entnahme aus dem statischen Mischer beträgt der pH 9 und die erhaltene Konzentration an Aluminiummonohydrat ist 60 g/l.

[0075] Das Monohydrat wird dann in einen Reaktor (Volumen: 12 l) eingebracht, welcher ein aus einem Quirl gebildetes Rührsystem aufweist, wobei die Rührleistung 500 W/m³ beträgt.

[0076] Dazu wird Sodaaluminat (Konzentration: 290 g/l) eingebracht, um den pH bei 9 bei 90°C zu halten, bei dieser Temperatur wird das Gemisch für 3 Stunden reifen gelassen.

[0077] Die aus dem Schritt des Reifens hervorgegangene Alumina wird dann wie in Beispiel 1 gefiltert, gewaschen und getrocknet.

[0078] Die erhaltene Alumina (mit AL2 bezeichnet) weist die folgenden charakteristischen Eigenschaften auf:

- kristalline Hauptart: Böhmit
- Grad der Kristallinität: 85%

– Größe der Kristallite: 45 Å

BEISPIEL 5

[0079] Es wird eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung hergestellt.

- a) Dazu werden 491 g der in Beispiel 4 hergestellten Alumina AL2 in Wasser gebracht, um 1 Liter Suspension zu erhalten.
- b) Des Weiteren wird Beispiel 12 aus der Patentanmeldung EP 0520862 mit Ausnahme des Schritts des Zerstäubens verwendet. Somit wird die in Beispiel 1 der Patentanmeldung EP 0520862 erhaltene Brühe aus ausgefallter Silica mittels einer Filterpresse derart gefiltert und gewaschen, dass ein Silicakuchen erhalten wird, dessen Abbrand 79% (also ein Gehalt an Trockenmaterial von 21 Gew.-%) beträgt; dieser Kuchen wird dann durch mechanische und chemische Wirkung verflüssigt (Hinzufügen einer Menge Natriumaluminat, die einem Gewichtsverhältnis Al/SiO₂ von 3000 ppm entspricht); am Ende dieses Spaltungsvorgangs wird eine Suspension ausgefallter Silica (in Form eines pumpbaren Kuchens) mit einem pH gleich 6,3 erhalten.
- c) Dann wird die in a) erhaltene Suspension für 10 Minuten in einem Rayneri-Rührer, der mit einer Schaufel zum Entflocken ausgestattet ist, bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min gerührt; der pH der Suspension beträgt 11. Parallel dazu wird 1 Liter Wasser zu 713 g der Suspension aus ausgefallter Silica, die in b) erhalten wurde, hinzugefügt, und die so hergestellte Suspension wird ebenfalls für 10 Minuten in einem Rayneri-Rührer, der mit einer Schaufel zum Entflocken ausgestattet ist, bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min gerührt.
- d) Die in c) erhaltene Lösung ausgefallter Silica wird schnell zu der in c) erhaltenen Aluminasuspension unter mechanischem Rühren (Rayneri Turbo test 200) hinzugefügt. Das Gemisch wird für 15 Minuten (2000 U/min) gerührt. Die Suspension wird dann verdünnt, damit ihr Endvolumen 4 Liter beträgt. Die erhaltene Suspension weist einen pH von 8,2 auf.
- e) Die in d) hergestellte Suspension wird mittels eines Düsenzerstäubers getrocknet, bei einer Eingangstemperatur und einer Ausgangstemperatur des Zerstäubers jeweils gleich 400°C und 120°C getrocknet. Die erhaltene Zusammensetzung wird mit C2 bezeichnet.

BEISPIEL 6

[0080] Es werden wie in Beispiel 3 zwei Polymerzusammensetzungen hergestellt:

- die eine enthält die Zusammensetzung C2 gemäß der Erfindung (Zusammensetzung 2)
- die andere enthält eine direkte Mischung aus der Alumina AL2 und der ausgefallten Silica (mit MP1 bezeichnet), die am Ende des Beispiels 12 der Patentanmeldung EP 0520862 erhalten wurde (Vergleichszusammensetzung R').

Tabelle 3

(Zusammensetzungen in Anteilen, in Gewicht)

	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung R'
SBR ⁽¹⁾	100	100
C2	50	0
AL2	0	12,5
MP1	0	37,5
Silan Si69 ⁽²⁾	4	4
Diphenylguanidin	1,45	1,45
Stearinsäure	2,5	2,5
Zinkoxid	2,5	2,5
Antioxidans ⁽³⁾	1,45	1,45
Sulfenamid ⁽⁴⁾	2	2
Schwefel	1	1

(1) Copolymer Styrol Butadien synthetisiert in Lösung (Typ Buna VSL 5525-1) mit 27,3% Öl

- (2) Kopplungsmittel Füllstoff/Polymer (vermarktet von der Firma Degussa)
 (3) N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
 (4) N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid

[0081] Die Eigenschaften der Zusammensetzungen werden nachstehend angeführt, wobei die Messungen entsprechend der obenstehenden Normen und/oder Verfahren durchgeführt wurden (an den vulkanisierten Zusammensetzungen).

Tabelle 4

	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung R'
Konsistenz Mooney	40	49
Vulkanisation		
Cmin (In·lb)	8,1	8,2
Ts2 (min)	5	6
T90 (min)	40	32
Cmax (In·lb)	68	67
mechanisch		
Modul 100% (MPa)	2,8	2,2
Modul 300% (MPa)	10,8	10,1
Verformungsbruch (%)	470	450
Spannungsbruch (MPa)	19,5	17,7
Reißfestigkeit (Kn/m)	10,6	6,6
Härte Shore A	65	63
dynamisch (Payne-Effekt)		
$\Delta G'$ (MPa)	9,1	5,1
tan δ max	0,56	0,49

[0082] Es wird ebenfalls festgestellt, dass die Zusammensetzung 2 gemäß der Erfindung einen besseren Kompromiss an Eigenschaften aufweist als die Vergleichszusammensetzung R'.

[0083] Des Weiteren zeigt ein Vergleich der Fotografien, die mit dem Elektronenmikroskop beim Zerkleinern der beiden Zusammensetzungen erhalten wurden, dass in der Zusammensetzung 2 gemäß der Erfindung kein Agglomerat oder Aggregat entdeckt werden kann, wohingegen im Fall der Vergleichszusammensetzung R' das Vorhandensein agglomerierter Objekte von etwa zehn Mikrometer Durchmesser festgestellt wird; die Qualität der Makrodispersion aus Alumina in der Polymerzusammensetzung ist im Fall der Zusammensetzung 2 gemäß der Erfindung deutlich verbessert.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die durch Trocknen einer Suspension erhalten wird, die zum einen Partikel A von Alumina, welche einen Formfaktor von kleiner 15 aufweisen, und zum anderen Partikel B von ausgefällter Silica, die in einem Polymermedium dispergierbar sind, enthält.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension aus der Mischung aus wenigstens einer Suspension von Partikeln A von Alumina, welche einen Formfaktor von kleiner 15 aufweisen, und aus wenigstens einer Suspension von Partikeln B von ausgefällter Silica, die in einem Polymermedium dispergierbar sind, hervorgegangen ist.

3. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel A, welche einen Formfaktor von kleiner 15 aufweisen, nicht in einem Polymermedium dispergierbar sind.

4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen durch Zerstäubung durchgeführt wird.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangstemperatur des bei dem Trocknen verwendeten Zerstäubers niedriger als 170°C, vorzugsweise niedriger als 140°C, ist.
6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen mittels eines Düsenzerstäubers durchgeführt wird.
7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel B Partikel ausgefallter Silica sind, welche eine solche Porenverteilung aufweisen, dass das Porenvolumen, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser zwischen 175 und 275 Å liegt, wenigstens 50% des Porenvolumens, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser kleiner oder gleich 400 Å ist, beträgt.
8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel B Partikel ausgefallter Silica sind, welche einen Faktor des Deagglomerierens mit Ultraschall (F_D) von mehr als 5,5 ml und nach Deagglomerieren mit Ultraschall einen mittleren Durchmesser (\varnothing_{50}) von kleiner als 5 µm aufweisen.
9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel B Partikel ausgefallter Silica sind, welche eine solche Porenverteilung aufweisen, dass das Porenvolumen, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser zwischen 175 und 275 Å liegt, wenigstens 50% des Porenvolumens, das durch die Poren gebildet ist, deren Durchmesser kleiner oder gleich 400 Å ist, beträgt.
10. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel B Partikel ausgefallter Silica sind, welche einen Faktor des Deagglomerierens mit Ultraschall (F_D) von mehr als 11 ml und nach Deagglomerieren mit Ultraschall einen mittleren Durchmesser (\varnothing_{50}) von kleiner als 2,5 µm aufweisen.
11. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel B Partikel ausgefallter Silica sind, welche eine spezifische Oberfläche CTAB zwischen 50 und 240 m²/g, vorzugsweise zwischen 100 und 240 m²/g, insbesondere zwischen 140 und 240 m²/g, aufweisen.
12. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Alumina durch Autoklavenbehandlung einer Böhmit- oder Pseudo-Böhmit-Suspension, vorzugsweise in Gegenwart wenigstens einer Säure, erhalten wird.
13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Autoklavenbehandlung in einem Lager mit einer Temperatur zwischen 110 und 150°C und mit einer Dauer von 6 bis 10 Stunden durchgeführt wird.
14. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Alumina ein kristallines Monohydrat im Wesentlichen in Form von Böhmit ist, das durch Co-Ausfällen von Aluminat von Natriumcarbonat mit Aluminiumsulfat erhalten wird.
15. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als verstärkender Füllstoff in einer Polymerzusammensetzung.
16. Verwendung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukzusammensetzung auf Basis wenigstens eines Polymers oder Copolymers ist, welches eine Glasübergangstemperatur zwischen -150°C und 300°C aufweist.
17. Polymerzusammensetzung auf Basis wenigstens eines Polymers oder Copolymers, welche einen verstärkenden Füllstoff aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der verstärkende Füllstoff aus der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 gebildet ist.
18. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Copolymer eine Glasübergangstemperatur zwischen -150°C und 300°C aufweist.
19. Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie des Weiteren wenigstens ein Kopplungsmittel und/oder wenigstens ein Überlappungsmittel aufweist.
20. Endprodukt auf Basis wenigstens einer Zusammensetzung wie in einem der Ansprüche 17 bis 19 de-

finiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen