

# EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2003

## PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- |   |  |                    |
|---|--|--------------------|
| * | Anlage 1<br>Beschreibung der Anmeldung | 2003/B(Ch)/d/1-9   |
| * | Anlage 2<br>Bescheid                   | 2003/B(Ch)/d/10-11 |
| * | Anlage 3<br>Dokument D1                | 2003/B(Ch)/d/12-16 |
| * | Anlage 4<br>Dokument D2                | 2003/B(Ch)/d/17-22 |

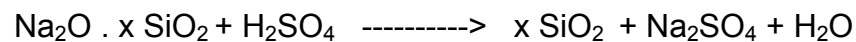
## Anlage 1 (Anmeldung)

### BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, die als Verstärkerfüllstoff in Gummimischungen, insbesondere zur Herstellung von Reifenlauf Flächen, verwendet werden kann.

- 5 Gegenstand dieser Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Fällungskieselsäure.

Dem Fachmann ist bekannt, daß Fällungskieselsäure, deren chemische Formel  $\text{SiO}_2$  lautet, durch Umsetzung von Natriumsilicat der Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{SiO}_2$  (wobei die Zahl  $x$  vom jeweils gewählten Natriumsilicat abhängt) mit einer Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure, nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt werden kann:



- 15 wobei die entstehende Kieselsäure ausfällt. Bei der Ausfällung bildet sich ein dreidimensionales Kieselsäurenetzwerk, was zum Erhalt von Kieselsäureteilchen führt, die im allgemeinen eine poröse Struktur aufweisen.

Ferner ist dem Fachmann bekannt, daß sich durch die Verwendung von Fällungskieselsäure in Gummimischungen, insbesondere für die Reifenherstellung, bestimmte mechanische Eigenschaften der Mischungen bzw. der Reifen, in denen sie enthalten sind, verbessern lassen. Der Fällungskieselsäure werden daher Verstärkungseigenschaften zugeschrieben. Sie wird auch als Verstärkerfüllstoff bezeichnet.

25 Von großem Interesse wäre eine Fällungskieselsäure, die - bei Verwendung in Gummimischungen für Reifen - den Reifen einen geringen Rollwiderstand, gute Bodenhaftung bei Nässe und Schnee sowie eine gute Abriebfestigkeit verleiht.

30 Der Anmelderin ist es bei ihren Forschungen gelungen, eine solche Fällungskieselsäure zu finden. Sie liegt in Form von Kügelchen vor, die gut dispergierbar sind und bemerkenswerte Verstärkungseigenschaften haben.

Der mittlere Durchmesser der erfindungsgemäßen Kieselsäurekugeln darf höchstens gleich 500 nm sein, damit eine ausreichende Verstärkungswirkung gewährleistet ist. Unterhalb dieses Werts hat eine Variation des mittleren Durchmessers - insbesondere bei der Reifenherstellung - keinen Einfluß auf die Verstärkungseigenschaften.

5

Die erfindungsgemäßen Kieselsäurekugeln weisen eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 50 und 500 m<sup>2</sup>/g auf. Vorzugsweise beträgt sie zwischen 250 und 350 m<sup>2</sup>/g. Die spezifische BET-Oberfläche ist ein gebräuchlicher Parameter zur Messung der Porosität von Fällungskieselsäuren. Dem Fachmann ist bekannt, daß die Verstärkungswirkung einer Kieselsäure von ihrer Porosität und somit von diesem Wert abhängt.

10

Die DOP-Ölaufnahme der erfindungsgemäßen Kieselsäurekugeln beträgt in der Regel zwischen 180 und 450 ml/100 g und kann von 300 bis 400 ml/100 g variieren. Diese Größe, die ebenfalls von der Struktur der Kieselsäure abhängt, ist ein anderer gebräuchlicher Parameter, der sich von der spezifischen BET-Oberfläche unterscheidet. Auch er kennzeichnet die Verstärkungswirkung einer Kieselsäure und gibt darüber hinaus ihre Dispergierbarkeit in Gummi an.

15

Diese Fällungskieselsäurekugeln können durch folgendes Verfahren hergestellt werden, das ebenfalls Gegenstand der Anmeldung ist. Es umfaßt die Umsetzung einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer Silicate mit einem Säuerungsmittel, wodurch man eine Suspension von Fällungskieselsäure erhält, die anschließende Abtrennung sowie die Trocknung dieser Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion wie folgt durchführt:

20

25

- i) Man gibt in einen Reaktor eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Silicate, die die Gesamtmenge an bei der Reaktion einzusetzendem Silicat enthält, wobei die Silicatkonzentration im Reaktor, ausgedrückt in g SiO<sub>2</sub> je Liter, geringer als 80 g/l ist;
- ii) man setzt dem Reaktor das Säuerungsmittel zu, bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums von 7 oder weniger erreicht ist;
- iii) die Reaktion wird unter Rühren durchgeführt, was die Ausfällung der Kieselsäurekugeln bewirkt.

30

Ein wesentliches Merkmal dieses Verfahrens besteht darin, daß die Anfangskonzentration an Silicat im Reaktor, ausgedrückt in g SiO<sub>2</sub> je Liter, geringer als 80 ist. Vorzugsweise ist diese Konzentration geringer als 70 g/l, insbesondere geringer als 60 g/l. Es hat sich nämlich gezeigt, daß diese Anfangskonzentration eine wichtige  
5 Voraussetzung für die Ausbildung der hervorragenden Eigenschaften der erhaltenen Kieselsäuren ist.

Als Silicat kann jede handelsübliche Form wasserlöslicher Silicate verwendet werden, wie insbesondere Natrium- oder Kaliumsilicat.  
10

Im Falle der Verwendung von Natriumsilicat weist dieses im allgemeinen ein SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O-Gewichtsverhältnis zwischen 2 und 4:1, insbesondere zwischen 3,0 und 3,7:1 auf.

Der zweite Verfahrensschritt besteht darin, das Säuerungsmittel in den Reaktor zu  
15 geben. Das Säuerungsmittel kann eine starke Mineralsäure wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure oder auch eine organische Säure wie Essigsäure, Ameisensäure oder Kohlensäure sein. Diese Zugabe, die eine Senkung des pH-Werts des Reaktionsmediums bewirkt, wird so lange fortgesetzt, bis ein Wert von 7 oder weniger erreicht ist, was die Herstellung einer Kieselsäure mit den gewünschten  
20 Eigenschaften und einer spezifischen BET-Oberfläche zwischen 50 und 500 m<sup>2</sup>/g ermöglicht.

Möchte man eine bevorzugte Kieselsäure herstellen, die durch eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 250 und 350 m<sup>2</sup>/g und eine DOP-Ölaufnahme zwischen 300 und  
25 400 ml/100 g gekennzeichnet ist, so darf der pH-Wert allerdings nicht kleiner 5,0 sein.

Die Temperatur des Reaktionsmediums liegt im allgemeinen zwischen 10 und 95 °C.

Die Reaktionszeit hängt sehr stark vom jeweiligen pH-Bereich ab.  
30

Bei einem pH-Wert kleiner 5,0, beispielsweise in der Größenordnung von 4,0, erfolgt die Reaktion augenblicklich, das heißt, man erhält sofort eine Kieselsäure, deren Eigenschaften, darunter zum Beispiel die spezifische BET-Oberfläche, sich auch dann nicht mehr verändern. Damit verfügt man über ein schnelles Verfahren, das nur eine  
35 geringe Energiezufuhr erfordert und daher in gewerblicher Hinsicht besonders vorteilhaft ist.

Bei einem pH-Wert größer oder gleich 5,0 verläuft die Reaktion langsam, und die Struktur der Kieselsäure verändert sich weiter, solange die Reaktion nicht beendet wird. Um unter diesen pH-Bedingungen eine Kieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche beispielsweise zwischen 250 und 350 m<sup>2</sup>/g zu erhalten, muß man die  
5 Reaktion ablaufen lassen und sie dann beenden, wenn die gewünschte Kieselsäure vorliegt. Für jeden pH-Wert größer oder gleich 5,0 bestimmt der Fachmann in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur anhand einiger Routineversuche, welche Reaktionszeit erforderlich ist, um zu der gewünschten Kieselsäure zu gelangen. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der  
10 Temperatur des Reaktionsmediums zunimmt. Damit verfügt man über ein Verfahren, das es unter diesen pH-Bedingungen ermöglicht, die spezifische BET-Oberfläche der Fällungskieselsäure einzustellen.

Die oben beschriebenen Phänomene sind bis heute nicht gänzlich geklärt, lassen sich  
15 aber mit Sicherheit durch die Existenz unterschiedlicher, pH-abhängiger Reaktionsmechanismen erklären.

Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Vorgänge wird die Fällungskieselsäure abgetrennt und danach getrocknet. Das Trocknen erfolgt vorzugsweise durch Sprüh-  
20 trocknen.

Die spezifische BET-Oberfläche und die DOP-Ölaufnahme können zwar erheblich variieren, je nachdem, welche Bedingungen dem Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäuren zugrunde gelegt werden, sind jedoch keine Parameter, die sich  
25 unabhängig voneinander einstellen lassen. Die beiden Parameter sind abhängig von den pH-Bedingungen, unter denen die Fällungskieselsäure hergestellt wird. So hat die Anmelderin festgestellt, daß bei einem pH-Wert größer oder gleich 5,0 die Wahl einer spezifischen BET-Oberfläche zwischen 250 und 350 m<sup>2</sup>/g zwingend zu einer DOP-Ölaufnahme zwischen 300 und 400 ml/100 g führt.

30 Einem anderen Aspekt der Erfindung zufolge wird die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure zur Verstärkung von Gummi und vor allem von Reifen verwendet, insbesondere bei der Herstellung von Reifenaufläichen. Sie verleiht den Reifen vor allem eine gute Bodenhaftung bei Nässe oder Schnee, eine gute Abriebfestigkeit und einen geringen  
35 Rollwiderstand, was kraftstoffsparend wirkt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht.

### Beispiel 1

5 In einen Edelstahl-Reaktor, der mit einem Propellerrührer und einer  
Doppelmantelheizung ausgestattet ist, gibt man:

- 772 Liter Wasser
- 211 Liter wässriges Natriumsilicat mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis gleich  
10 3,45:1 und einer Dichte, die bei 20 °C gleich 1,230 ist.

Die Silicatkonzentration im Reaktor beträgt dann 50 g/l (ausgedrückt in g  $\text{SiO}_2$  je Liter).  
Dem Gemisch setzt man verdünnte Schwefelsäure zu, deren Dichte bei 20 °C gleich  
1,050 ist, bis im Reaktionsmedium ein pH-Wert gleich 5,7 erreicht ist. Dann wird das  
15 Gemisch unter Rühren auf eine Temperatur von 50 °C erwärmt. Nach 30 Minuten wird  
die Reaktion beendet. Die Fällungskieselsäure wird abgetrennt, gewaschen und  
getrocknet. Man erhält so eine Kieselsäure P1 in Form von Kügelchen, deren Kennwerte  
in Tabelle I wiedergegeben sind.

### 20 Beispiele 2 bis 4

Das Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch die in Tabelle I angegebenen Bedingungen  
hinsichtlich pH-Wert, Temperatur und Reaktionszeit zugrunde gelegt werden. Bei den  
Beispielen 3 und 4 erhält man die Fällungskieselsäure augenblicklich. Die Tabelle gibt  
25 ferner Aufschluß über die Parameter der so erhaltenen Kieselsäurekügelchen P2 bis P4.

Tabelle I

Kieselsäure	P1 (Beispiel 1)	P2 (Beispiel 2)	P3 (Beispiel 3)	P4 (Beispiel 4)
pH-Wert	5,7	5,3	4,0	3,0
T (°C)	50	40	20	20
Reaktionszeit	beendet nach 47 Min.	beendet nach 23 Min.	Kieselsäure augenblicklich erhalten	Kieselsäure augenblicklich erhalten
spezifische BET- Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	270	330	180	280
DOP-Ölaufnahme (ml/100 g)	330	380	350	420
mittlerer Durchmesser (nm)	< 500	< 500	< 500	< 500

Beispiele 5 bis 8

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht, in denen konventionell hergestellte Radialreifen der Größe 175/70 R13 verwendet werden, die bis  
5 auf die Gummimischung der Lauffläche in allen Punkten identisch sind.

Die getesteten Laufflächenmischungen sind in der nachstehenden Tabelle II angegeben. Alle Bestandteile der Mischung sind ausgedrückt als Gewichtsteile auf hundert Teile Gummi.

Tabelle II

Mischung	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Gummi <sup>(7)</sup>	100	100	100	100
verwendete Kieselsäure	50 / P1 <sup>(1)</sup>	50 / P2 <sup>(2)</sup>	50 / P3 <sup>(3)</sup>	50 / P4 <sup>(4)</sup>
Haftvermittler <sup>(5)</sup>	4	4	4	4
Stearinsäure	1	1	1	1
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,4	1,4	1,4	1,4
Sulfenamid <sup>(6)</sup>	1,7	1,7	1,7	1,7
Diphenylguanidin	1,5	1,5	1,5	1,5

- (1) gemäß Beispiel 1 erhaltene Kieselsäure P1
- (2) gemäß Beispiel 2 erhaltene Kieselsäure P2
- (3) gemäß Beispiel 3 erhaltene Kieselsäure P3
- (4) gemäß Beispiel 4 erhaltene Kieselsäure P4
- (5) Bis(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid
- (6) Sulfenamid: N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid
- (7) Superflex

Die Eigenschaften der vier erfindungsgemäßen Reifen, die eine Lauffläche aus einer erfindungsgemäßen Mischung mit einer der Kieselsäuren P1 bis P4 (Mischungen der Beispiele 5 bis 8) haben, wurden bewertet und sind in der folgenden Tabelle III nach der jeweiligen Kieselsäure geordnet wiedergegeben.

Tabelle III

Reifen- eigenschaften	Beispiel 5 (Kieselsäure P1)	Beispiel 6 (Kieselsäure P2)	Beispiel 7 (Kieselsäure P3)	Beispiel 8 (Kieselsäure P4)
Bodenhaftung bei Nässe	102	102	103	100
Bodenhaftung bei Schnee	121	120	104	100
Rollwiderstand	105	103	104	105
Abrieb- festigkeit	102	100	100	101

Bodenhaftung bei Nässe: Ermittlung des Reifenverhaltens und der Reifenleistung auf einer bewässerten Teststrecke, die unterschiedliche Fahrbahnbeläge und sowohl Kurven als auch Geraden aufweist. Je höher die Zahl, desto besser die Haftung.

- 5 Bodenhaftung bei Schnee: Ermittlung des Reifenverhaltens und der Reifenleistung bei unterschiedlichen Schneeverhältnissen im winterlichen Straßenverkehr. Je höher die Zahl, desto besser die Haftung.

Rollwiderstand: Je höher der Wert, desto geringer der Rollwiderstand.

10

Abriebfestigkeit: Ermittelt anhand der Kilometerlaufleistung, bei der der Abrieb die in den Profilirillen angeordneten Verschleißanzeiger erreicht. Je höher die Zahl, desto besser die Abriebfestigkeit.

- 15 Es ist festzustellen, daß die erfindungsgemäße Gummimischung einer Reifenlauffläche nicht nur einen sehr geringen Rollwiderstand und gute Bodenhaftung bei Nässe oder Schnee, sondern auch eine sehr gute Abriebfestigkeit verleiht.

## Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure in Form von Kügelchen, deren mittlerer Durchmesser kleiner oder gleich 500 nm ist und deren spezifische BET-Oberfläche zwischen 50 und 500 m<sup>2</sup>/g beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäurekügelchen, umfassend die Umsetzung einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer Silicate mit einem Säuerungsmittel, wodurch man eine Suspension von Fällungskieselsäure erhält, sowie die Abtrennung und Trocknung dieser Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion wie folgt durchführt:
  - i) Man gibt in einen Reaktor eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Silicate, die die Gesamtmenge an bei der Reaktion einzusetzendem Silicat enthält, wobei die Silicatkonzentration im Reaktor, ausgedrückt in g SiO<sub>2</sub> je Liter, geringer als 80 g/l ist;
  - ii) man setzt dem Reaktor das Säuerungsmittel zu bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums von 7 oder weniger erreicht ist;
  - iii) die Reaktion wird unter Rühren durchgeführt, was die Ausfällung der Kieselsäurekügelchen bewirkt.
3. Gummimischung, die eine Kieselsäure gemäß Anspruch 1 enthält.
4. Reifen, der die Mischung gemäß Anspruch 3 enthält.

## **Anlage 2 (BESCHEID)**

1. Die Entgegenhaltung D1 offenbart in den Beispielen 1 und 2 die Kieselsäuren S1 und S2, die die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung genannten Voraussetzungen erfüllen. Diese Kieselsäuren können zur Verstärkung von Gummi, insbesondere bei der Reifenherstellung, verwendet werden (s. D1, Seite 2, 1. Absatz). Somit ist der Gegenstand der Ansprüche 1, 3 und 4 in der Entgegenhaltung D1 offenbart.

Der Anspruch 1 sowie die Beispiele 1 und 2 der Entgegenhaltung D1 beschreiben darüber hinaus das Verfahren gemäß Anspruch 2 der vorliegenden Anmeldung.

Der Gegenstand der Ansprüche 1, 3 und 4 der Anmeldung wird auch durch die Entgegenhaltung D2 vorweggenommen, die in Beispiel 2 (bzw. Beispiel 3) Kieselsäurekügelchen mit einer spezifischen BET-Oberfläche von  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $450 \text{ nm}$  (bzw. mit einer BET-Oberfläche von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Teilchendurchmesser von  $480 \text{ nm}$ ) sowie deren Verwendung in Gummimischungen für die Reifenherstellung beschreibt.

Somit ist der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 4 nicht neu im Sinne des Artikels 54 EPÜ.

2. Sofern der Anmelder die Anmeldung aufrechterhalten will, sind neue Ansprüche einzureichen, die den Erfordernissen des EPÜ genügen, insbesondere den Artikeln 54, 56, 82, 84 und 123 (2) sowie der Regel 29 (2) EPÜ.

Um die Prüfung dieses neuen Anspruchssatzes zu erleichtern, wird der Anmelder gebeten, präzise anzugeben, wo die neuen Ansprüche eine Stütze in den Anmeldungsunterlagen in der eingereichten Fassung finden (Artikel 123 (2) EPÜ, Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4).

Der Anmelder sollte ferner ausführen, wie der oben erhobene Neuheitseinwand ausgeräumt wurde. Unter Heranziehung des Aufgabe-Lösungs-Ansatzes sollte dargelegt werden, warum der Gegenstand der geänderten Ansprüche erfinderisch im Sinne des Artikels 56 EPÜ ist.

Gemäß den Richtlinien (C-III, 4.4) muß ein unabhängiger Patentanspruch alle wesentlichen Merkmale enthalten, das heißt, jeder unabhängige Patentanspruch muß alle Merkmale enthalten, die zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erforderlich sind.

### **Anlage 3 (ENTGEGENHALTUNG D1)**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäure sowie die mit diesem Verfahren herstellbaren Fällungskieselsäuren und deren Anwendung als Verstärkerfüllstoffe in Gummimischungen.

- 5 Fällungskieselsäure wird bekanntlich seit langem als Verstärkerfüllstoff in Gummimischungen und insbesondere in Reifen verwendet.

Dabei muß sie sich wie jeder Verstärkerfüllstoff gut handhaben und den Gemischen leicht beimengen lassen.

10

Die Kieselsäure in Pulverform ist in dieser Hinsicht nicht immer befriedigend, da sie rein unter dem Aspekt der Handhabung und Verarbeitung zu starker Staubbildung und einer langsamen Vermischung mit dem Füllstoff führen kann; zudem verlangt das Mischen von Gummi sehr präzise Dosierungsvorgänge, für die Füllstoffe in Pulverform aufgrund  
15 ihrer schlechten Fließfähigkeit oft wenig geeignet sind.

20

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die Kieselsäureteilchen leider dazu neigen, in der Gummimatrix miteinander zu agglomerieren. Diese Kieselsäure-Kieselsäure-Wechselwirkungen haben die nachteilige Folge, daß die Verstärkungseigenschaften deutlich unter dem Niveau bleiben, das theoretisch erreichbar wäre.

Des weiteren führen solche Kieselsäure-Kieselsäure-Wechselwirkungen dazu, daß sich die Viskosität der Mischungen erhöht, was die Verarbeitung erschwert.

25

Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäure, die eine bessere Dispergierbarkeit und bessere Verstärkungseigenschaften aufweist als die Kieselsäuren aus dem Stand der Technik.

30

Die Erfindung erstreckt sich ferner auf die nach diesem Verfahren herstellbaren Fällungskieselsäuren. Sie liegen in Form von Kügelchen vor und weisen eine bessere Dispergierbarkeit und bessere Verstärkungseigenschaften auf.

Schließlich erstreckt sich die Erfindung auch auf die Verwendung der Fällungskieselsäuren als Verstärkerfüllstoffe in Gummimischungen, insbesondere für Reifen.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäurekügelchen mit besserer Dispergierbarkeit und besseren Verstärkungseigenschaften, umfassend die Umsetzung einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer Silicate mit einem Säuerungsmittel, wodurch man eine Suspension von Fällungskieselsäure erhält, die anschließende Abtrennung sowie die Trocknung dieser Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion wie folgt durchführt:

- 10
- i) Man gibt in einen Reaktor eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Silicate, die die Gesamtmenge an bei der Reaktion einzusetzendem Silicat enthält, wobei die Silicatkonzentration im Reaktor, ausgedrückt in g SiO<sub>2</sub> je Liter, geringer als 80 g/l ist;
  - 15 ii) man setzt dem Reaktor das Säuerungsmittel zu bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums von kleiner oder gleich 7 erreicht ist;
  - iii) die Reaktion wird unter Rühren durchgeführt, was die Ausfällung der Kieselsäurekügelchen bewirkt.

20 Eine geringe Silicatkonzentration im Reaktor ist eine wesentliche Anfangsvoraussetzung für die Ausbildung der hervorragenden Eigenschaften der erhaltenen Produkte. Die Anfangskonzentration an Silicat im Reaktor ist, ausgedrückt in g SiO<sub>2</sub> je Liter, geringer als 80. Vorzugsweise ist diese Konzentration geringer als 70 g/l, insbesondere geringer als 55 g/l. Die Anfangskonzentration an Silikat im Reaktor ist teilweise bestimmend für  
25 die Porosität der erhaltenen Kieselsäuren.

Als Silicat kann jede handelsübliche Form wasserlöslicher Silicate verwendet werden, wie Metasilicate, Disilicate und vorteilhafterweise ein Alkalisilicat, insbesondere Natrium- oder Kaliumsilicat.

30 Im Falle der Verwendung von Natriumsilicat weist dieses im allgemeinen ein SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O-Gewichtsverhältnis zwischen 2 und 4:1, insbesondere zwischen 3,0 und 3,7:1 auf.

Der zweite Verfahrensschritt besteht darin, das Säuerungsmittel in den Reaktor zu geben. Diese Zugabe, die eine Senkung des pH-Werts des Reaktionsmediums bewirkt, wird so lange fortgesetzt, bis ein Wert kleiner oder gleich 7 erreicht ist.

- 5 Das Säuerungsmittel kann eine starke Mineralsäure wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure oder auch eine organische Säure wie Essigsäure, Ameisensäure oder Kohlensäure sein.

Die Temperatur des Reaktionsmediums liegt im allgemeinen zwischen 10 und 95 °C.

10

Am Ende der vorstehend beschriebenen Verfahrensschritte erhält man eine Fällungskieselsäure, die dann abgetrennt und danach getrocknet wird. Das Trocknen erfolgt vorzugsweise durch Sprühtrocknen.

- 15 Die erfindungsgemäß herstellbare Fällungskieselsäure liegt in Form von Kügelchen vor, deren mittlerer Durchmesser kleiner oder gleich 500 nm ist. Sie sind wenig staubend und gut fließfähig, weisen eine sehr gute Dispergierbarkeit und darüber hinaus hervorragende Verstärkungseigenschaften auf. Diese Eigenschaften machen sie besonders geeignet für die Verstärkung von Gummi und insbesondere die Herstellung
- 20 von Reifenlauf Flächen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele 1 und 2 veranschaulicht.

### Beispiel 1

5

In einen Edelstahl-Reaktor, der mit einem Propellerrührer und einer Doppelmantelheizung ausgestattet ist, gibt man bei einer Temperatur von 20 °C:

- 772 Liter Wasser
- 10 - 211 Liter wäßriges Natriumsilicat mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Gewichtsverhältnis gleich 3,45:1 und einer Dichte, die bei 20 °C gleich 1,230 ist.

Die Silicatkonzentration im Reaktor beträgt dann 50 g/l (ausgedrückt in g  $\text{SiO}_2$  je Liter). Dem Gemisch setzt man verdünnte Schwefelsäure zu, deren Dichte bei 20 °C gleich  
15 1,050 ist, bis im Reaktionsmedium ein pH-Wert gleich 3,0 erreicht ist. Die Kieselsäure erhält man augenblicklich. Die Fällungskieselsäure wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die erhaltene Kieselsäure S1 liegt in Form von Kügelchen mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 280  $\text{m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Durchmesser kleiner  
20 500 nm vor.

20

### Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird auf genau dieselbe Weise wiederholt, jedoch bei einem pH-Wert von  
25 4,0. Man erhält ebenfalls augenblicklich eine Kieselsäure S2. Die Kieselsäure S2 liegt in Form von Kügelchen mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 180  $\text{m}^2/\text{g}$  und einem mittleren Durchmesser kleiner 500 nm vor.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäurekügelchen, umfassend die Umsetzung einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer Silicate mit einem Säuerungsmittel, wodurch man eine Suspension von Fällungskieselsäure erhält, sowie die Abtrennung und Trocknung dieser Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion wie folgt durchführt:
  - i) Man gibt in einen Reaktor eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Silicate, die die Gesamtmenge an bei der Reaktion einzusetzendem Silicat enthält, wobei die Silicatkonzentration im Reaktor, ausgedrückt in g SiO<sub>2</sub> je Liter, geringer als 80 g/l ist;
  - ii) man setzt dem Reaktor das Säuerungsmittel zu bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums von kleiner oder gleich 7 erreicht ist;
  - iii) die Reaktion wird unter Rühren durchgeführt, was die Ausfällung der Kieselsäurekügelchen bewirkt.
2. Fällungskieselsäure in Form von Kügelchen, die gemäß dem in Anspruch 1 definierten Verfahren hergestellt werden kann.
3. Gummimischung, die eine Kieselsäure gemäß Anspruch 2 enthält.

#### **Anlage 4 (ENTGEGENHALTUNG D2)**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Gummimischung, die als Verstärkerfüllstoff Kieselsäure oder Aluminiumoxid enthält und zur Herstellung von Reifenlauf Flächen geeignet ist.

- 5 Es gibt zahlreiche Lösungsvorschläge, die den Rollwiderstand von Reifen verringern und ihre Bodenhaftung verbessern sollen, doch gehen sie im allgemeinen mit einer gravierenden Verschlechterung der Abriebfestigkeit einher. So ist dem Fachmann wohl bekannt, daß die Beimengung konventioneller Füllstoffe wie Kieselsäure oder Aluminiumoxid zu Gummimischungen, die zur Herstellung von Reifen und insbesondere  
10 von Lauf Flächen verwendet werden, zwar einen geringeren Rollwiderstand und eine verbesserte Bodenhaftung bei Nässe, Schnee und Eis, aber auch eine inakzeptable Abriebfestigkeit zur Folge hat.

Überraschend und unerwartet wurde festgestellt, daß durch Zugabe einer Kieselsäure  
15 oder eines Aluminiumoxids gemäß der Definition in Anspruch 1 eine Gummimischung erzielt werden kann, die zur Reifenherstellung geeignet ist und günstige Eigenschaften wie einen sehr geringen Rollwiderstand, bessere Bodenhaftung auf trockener wie auch nasser oder verschneiter Fahrbahn sowie eine sehr gute Abriebfestigkeit aufweist.

- 20 Gegenstand dieser Erfindung ist eine Gummimischung, die als Verstärkerfüllstoff Aluminiumoxid- oder Kieselsäurekügelchen mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 25 bis 400 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 80 bis 250 m<sup>2</sup>/g enthält.

Die erfindungsgemäßen Aluminiumoxid- oder Kieselsäurekügelchen können im  
25 Verhältnis von 20 bis 300 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 40 bis 250 Gewichtsteilen auf hundert Gewichtsteile Gummi verwendet werden.

Ist der mittlere Durchmesser der Aluminiumoxid- oder Kieselsäureteilchen größer 500 nm, so läßt die Verstärkungswirkung der erfindungsgemäßen Kieselsäure oder des erfindungsgemäßen Aluminiumoxids nach. Unterhalb dieses Werts hat eine Variation des mittleren Durchmessers keinen Einfluß auf die Reifeneigenschaften. Der mittlere  
5 Durchmesser der Kügelchen ist daher vorzugsweise kleiner oder gleich 500 nm.

Die erfindungsgemäße Gummimischung verleiht der Reifenlauffläche nicht nur die üblichen Eigenschaften von Kieselsäure oder Aluminiumoxid, d. h. einen geringen Rollwiderstand und bessere Bodenhaftung auf trockener, nasser oder verschneiter  
10 Fahrbahn, sondern auch eine höhere Abriebfestigkeit als Mischungen mit Ruß, der gewöhnlich verwendet wird.

Als Gummis, die zu der erfindungsgemäßen Mischung verarbeitet werden können, kommen Naturkautschuk oder synthetische Kautschuke wie Superflex oder Hyperflex in  
15 Frage.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält auch die anderen Bestandteile und Additive, die gewöhnlich in Gummimischungen verwendet werden, wie Weichmacher, Antioxidantien, Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger oder ein Verstärkungsmittel,  
20 etwa ein Silan.

## Beispiele

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele und des Vergleichsbeispiels veranschaulicht, in denen konventionell hergestellte Radialreifen der Größe 175/70 R13 verwendet werden, die bis auf die Gummimischung der Lauffläche in allen Punkten identisch sind.

Die getesteten Laufflächenmischungen sind in der nachstehenden Tabelle angegeben. Alle Bestandteile der Mischung sind ausgedrückt als Gewichtsteile auf hundert Teile Gummi.

Mischung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel
Gummi <sup>(6)</sup>	100	100	100	100
Aluminiumoxid <sup>(1)</sup>	90	-	-	-
Kieselsäure <sup>(2)</sup>	-	70	-	-
Kieselsäure <sup>(3)</sup>	-	-	70	-
Ruß	-	-	-	70
Haftvermittler <sup>(4)</sup>	6	6	6	-
Stearinsäure	1	1	1	1
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefel	2,1	2,1	2,1	2,1
Sulfenamid <sup>(5)</sup>	1,7	1,7	1,7	1,7
Diphenylguanidin	1,5	1,5	1,5	1,5

- (1) Aluminiumoxid mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g, einem mittleren Teilchendurchmesser von 380 nm und einer DOP-Ölaufnahme von 450 ml/100 g.
- (2) Kieselsäure in Form von Kügelchen mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g, einer DOP-Ölaufnahme von 350 ml/100 g und einem mittleren Durchmesser von 450 nm.
- (3) Kieselsäure in Form von Kügelchen mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g, einer DOP-Ölaufnahme von 520 ml/100 g und einem mittleren Durchmesser von 480 nm.
- (4) Bis(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid
- (5) Sulfenamid: N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid
- (6) Hyperflex

Die drei Reifen, die eine Lauffläche aus einer erfindungsgemäßen Mischung haben (Mischungen der Beispiele 1 bis 3), werden mit einem Reifen verglichen, der eine dem Stand der Technik entsprechende Lauffläche hat (Mischung des Vergleichsbeispiels).

- 5 Bewertet werden die Bodenhaftung bei Schnee und Nässe, der Rollwiderstand und die Abriebfestigkeit bei den Mischungen der Beispiele 1 bis 3 und bei der Mischung des Vergleichsbeispiels.

10 Bodenhaftung bei Nässe: Ermittlung des Reifenverhaltens und der Reifenleistung auf einer bewässerten Teststrecke, die unterschiedliche Fahrbahnbeläge und sowohl Kurven als auch Geraden aufweist. Je höher die Zahl, desto besser die Haftung.

15 Bodenhaftung bei Schnee: Ermittlung des Reifenverhaltens und der Reifenleistung bei unterschiedlichen Schneeverhältnissen im winterlichen Straßenverkehr. Je höher die Zahl, desto besser die Haftung.

Rollwiderstand: Je höher der Wert, desto geringer der Rollwiderstand.

Abriebfestigkeit: Ermittelt anhand der Kilometerlaufleistung, bei der der Abrieb die in den Profilrillen angeordneten Verschleißanzeiger erreicht. Je höher die Zahl, desto besser die Abriebfestigkeit.

Reifen- eigenschaften	Mischung gemäß Beispiel 1	Mischung gemäß Beispiel 2	Mischung gemäß Beispiel 3	Mischung gemäß Vergleichsbeispiel
Bodenhaftung bei Nässe	102	102	103	100
Bodenhaftung bei Schnee	105	103	104	100
Rollwiderstand	115	104	104	100
Abriebfestigkeit	102	101	100	94

Es ist festzustellen, daß die erfindungsgemäße Gummimischung einer Reifenlauffläche nicht nur einen geringen Rollwiderstand und bessere Bodenhaftung auf trockener, nasser oder verschneiter Fahrbahn verleiht, sondern auch eine höhere Abriebfestigkeit, als Mischungen mit Ruß sie haben.

## Patentansprüche

1. Gummimischung, die Aluminiumoxid oder Kieselsäure enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid oder die Kieselsäure in Form von Kügelchen vorliegt und eine spezifische BET-Oberfläche von 25 bis 400 m<sup>2</sup>/g hat.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid oder die Kieselsäure im Verhältnis von 20 bis 300 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Gummi vorliegt.
3. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische BET-Oberfläche der Aluminiumoxid- oder Kieselsäurekügelchen zwischen 80 und 250 m<sup>2</sup>/g beträgt.
4. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Durchmesser der Aluminiumoxid- oder Kieselsäureteilchen gleich oder kleiner 500 nm ist.
5. Reifen, dadurch gekennzeichnet, daß er eine in den Ansprüchen 1 bis 4 definierte Gummimischung enthält.