

19



Octoiraad
Nederland

11 194004

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9002019

51 Int.Cl.⁷
C09C1/50, C08K3/04, C08L21/00

22 Ingediend: 13.09.1990

30 Voorrang:
14.09.1989 US 0000406993

73 Octrooihouder(s):
Cabot Corporation te Waltham, Massachusetts,
Verenigde Staten van Amerika (US).

43 Ter inzage gelegd:
02.04.1991 I.E. 1991/07

74 Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

44 Openbaargemaakt:
01.12.2000 I.E. 2000/12

47 Dagtekening:
03.04.2001

45 Uitgegeven:
01.06.2001 I.E. 2001/06

54 Roet en rubbersamenstellingen, welke dit roet bevatten.

Roet en rubbersamenstellingen, welke dit roet bevatten

De uitvinding heeft betrekking op een roet met een DBP van 115–135 cm³/100 g, een Δ DBP van ten hoogste 20 cm³/100 g en een N₂SA/I₂ No. van ten minste 0,90.

5 Een dergelijk roet is bekend uit Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 ed., Vol.A5 (1986), blz. 140–159, in het bijzonder Tabel 19 op blz. 155. Het in deze Tabel 19 vermelde SAF-roet (Surface Abrasion Furnace) met de ASTM-aanduiding N 110 bezit een BET-oppervlak (= N₂SA) van 125–155 m²/g, een DBP-waarde van 100–140 cm³/g en een gemiddelde deeltjesgrootte van 11–19 nm, waardoor dit type roet geschikt wordt geacht voor gebruik in rubberen bandloopvlakken met een verbeterde slijtweerstand.

10 Gebleken is echter, dat de verliestangens (tan delta) van rubbersamenstellingen met dergelijke SAF-roeten te wensen overlaat, wat resulteert in een lagere hysteresis en derhalve in een mindere tractie van de uit deze rubbers opgebouwde banden.

Gevonden werd, dat de nadelen van het bovenaangeduide type roet kunnen worden opgeheven, wanneer het roet een stikstofoppervlak N₂SA heeft van 180–250 m²/g, een verhouding van het stikstof-oppervlak/joodadsorptiegetal van 0,90 tot 1,05, een verhouding van $\Delta D_{50}/D_{mode}$ van 0,67 tot 0,81, een DBP van 115–135 cm³/100 g en een Δ DBP (DBP-CDBP) minder dan of gelijk aan 20 cm³/100 g. Bij voorkeur wordt het roet volgens de uitvinding gekenmerkt doordat het roet een stikstof-oppervlak N₂SA heeft van 190–240 m²/g, een Δ DBP van 10–20 cm³/100 g en een $\Delta D_{50}/D_{mode}$ verhouding van 0,70–0,77. Voorts heeft de uitvinding betrekking op rubbersamenstellingen, welke het roet volgens de uitvinding bevatten.

20 Het roet volgens de uitvinding is vooral doeltreffend bij het maken van banden waarmee goed gema-noeuvreed kan worden en bochten kunnen worden genomen, slijtvast zijn en voldoende tractie bezitten (natte en droge slipweerstand), zoals banden waar hoge eisen aan worden gesteld, en racebanden.

De rubbers, waarvoor het nieuwe roet van deze uitvinding doeltreffend is als versterkende stof, omvatten natuurlijke en synthetische rubbers. Over het algemeen kunnen de hoeveelheden roetproducten die variëren van 10 tot 250 gew.dln, gebruikt worden voor elk 100 gew.dln rubber teneinde een significante mate van versterking hieraan te verlenen. Aan hoeveelheden die variëren van 20 tot 100 gew.dln roet per 100 gew.dln rubber wordt echter de voorkeur gegeven en in het bijzonder verdient de voorkeur het gebruik van 40 tot 80 gew.dln roet per 100 gew.dln rubber.

Onder de rubbers die geschikt zijn om gebruikt te worden bij de onderhavige uitvinding zijn natuurlijke rubber en derivaten hiervan, zoals gechloroerde rubber; copolymeren van ongeveer 10 tot ongeveer 70 gew.% styreen en ongeveer 90 tot ongeveer 30 gew.% butadieen zoals een copolymeer van 19 delen styreen en 81 delen butadieen, een copolymeer van 30 delen styreen en 70 delen butadieen, een copolymeer van 43 delen styreen en 57 delen butadieen en een copolymeer van 50 delen styreen en 50 delen butadieen; polymeren en copolymeren van geconjugeerde diënen zoals polybutadieen, polyisopreen, polychloropreen en dergelijke en copolymeren van dergelijke geconjugeerde diënen met een etheengroep bevatten monomeer die copolymeriseerbaar hiermee is zoals styreen, methylstyreen, chloorstyreen, acrylonitril, 2-vinylpyridine, 5-methyl-2-vinylpyridine, 5-ethyl-2-vinylpyridine, 2-methyl-5-vinylpyridine, door alkyl gesubstitueerde acrylaten, vinylketon, methylisopropenylketon, methylvinylether, alfa-methyleencarbozuren en de esters en amiden daarvan zoals acrylzuur en dialkylacrylzuuramide; ook geschikt om hierbij te gebruiken zijn copolymeren van etheen en andere hoge alfa-alkenen zoals propreen, buteen-1- en pentaen-1; in het bijzonder wordt de voorkeur gegeven aan de etheenpropreen-copolymeren waarin het etheengehalte varieert van 20 tot 90 gew.% en ook de etheen-propreen-polymeren die bovendien een derde monomeer bevatten zoals dicyclopentadieen, 1,4-hexadieen en methyleennorborneen.

45 KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

Figuur 1 is een lengte-doorsnede van een gedeelte van een type roet-ovenreactor die gebruikt kan worden om roet te produceren volgens de onderhavige uitvinding.

Figuur 2 is een grafiek met een voorbeeld van een Stokes-diameterverdelingskromme.

50 Het roet volgens de onderhavige uitvinding kan worden geproduceerd in een modulaire, ook "getrapt" genoemde roet-ovenreactor. Een doorsnede van een typische modulaire roet-ovenreactor die gebruikt kan worden om roet te produceren volgens de onderhavige uitvinding staat weergegeven in figuur 1.

Verwijzend naar figuur 1 kan het roet volgens de onderhavige uitvinding worden geproduceerd in een roet-ovenreactor 2, met een verbrandingszone 10, die een zone heeft met een convergerende diameter 11; grondstofinjectionzones 12 en 14; en reactiezone 18. De diameter van de verbrandingszone, 10, tot het punt waar de zone van de convergerende diameter, 11, begint, wordt aangeduid als D-1; de diameter van de convergerende zone is bij het nauwste punt aangeduid als D-2; de diameter van zone 12 als D-3; de

diameter van zone 14 als D-4; en de diameter van de reactiezone, 18, als D-5. Het roet van de hierin beschreven voorbeelden volgens de onderhavige uitvinding is in een reactor geproduceerd waarin D-1 508 mm is, D-2 139,7 mm, D-3 104,3 mm, D-4 134,6 mm en D-5 342,9 mm.

- Om het roet volgens de onderhavige uitvinding te produceren worden hete verbrandingsgassen ontwikkeld in verbrandingszone 10 door een vloeibare of gasvormige brandstof in aanraking te brengen met een geschikte oxiderende stroom zoals lucht, zuurstof, mengsels van lucht en zuurstof of dergelijke. Onder de brandstoffen geschikt om gebruikt te worden voor het contact maken met de oxiderende stroom in de verbrandingszone 10 teneinde hete verbrandingsgassen te produceren, bevinden zich snel brandbare gasvormige, dampvormige of vloeibare stromen zoals aardgas, waterstof, koolstofmonoxide, methaan, ethyn, alcoholen of kerosine. Over het algemeen verdient het echter de voorkeur om brandstoffen te gebruiken met een hoog gehalte aan koolstofbevattende bestanddelen en in het bijzonder koolwaterstoffen. De verhouding lucht ten opzichte van gebruikte brandstof teneinde roet te produceren volgens de onderhavige uitvinding kan variëren van ongeveer 10:1 tot ongeveer 20:1. Teneinde de vorming van hete verbrandingsgassen te vergemakkelijken kan de oxidatiestroom voorverhit worden.
- De hete verbrandingsgasstroom vloeit omlaag van zones 10 en 11 in zones 12, 14 en dan 18. De richting van de stroom van de hete verbrandingsgassen staat aangegeven in de figuur door de pijl. Roet producerende brandstof, 30, wordt ingevoerd bij punt 32 (in zone 12) en bij punt 34 (in zone 14). Om roet volgens de onderhavige uitvinding te produceren kan de grondstof worden geïnjecteerd in een hoeveelheid van ongeveer 50 gew.% tot ongeveer 80 gew.%, bij punt 32 en het overblijvende van het totale gedeelte van ongeveer 20 gew.% tot ongeveer 50 gew.% wordt bij punt 34 geïnjecteerd. Bij voorkeur wordt ongeveer 70% tot ongeveer 80% van de totale gewichtshoeveelheid grondstof bij punt 32 ingevoerd en het overblijvende gedeelte van de totale hoeveelheid van de grondstof van ongeveer 30 tot ongeveer 20 gew.% wordt bij punt 34 ingevoerd. In de hierin beschreven voorbeelden werd de roet producerende grondstof 30 vrijwel dwars geïnjecteerd vanaf de periferie van de stroom van de hete verbrandingsgassen in de vorm van een groot aantal stralen die in de binnenste gebieden van de hete verbrandingsgasstroom doordringen ter verzekering van een hoge mate van mengen en afschuiven van de hete verbrandingsgassen en de roet producerende grondstof teneinde snel en volledig de grondstof te ontladen en om te zetten in nieuw roet volgens de onderhavige uitvinding. De afstand tussen punt 32 en punt 34 wordt aangegeven in de figuur als L-1. Het roet van de hierin beschreven voorbeelden volgens de uitvinding werd geproduceerd in een roet-reactor waarin L-1 gelijk is aan 45,72 cm.

- Het mengsel roet producerende grondstof en hete verbrandingsgassen stroomt stroomafwaarts door zone 12 en 14 in reactiezone 18. Afschrikorgaan 40, bij punt 42, waarmee afschrikvloeistof 50 wordt geïnjecteerd, wordt gebruikt om de pyrolyse van de roet producerende grondstof te stoppen wanneer het nieuwe roet volgens de onderhavige uitvinding is gevormd. Punt 42 kan worden bepaald volgens de stand van de techniek om de positie van een afschrikking te kiezen teneinde de pyrolyse te stoppen. Een methode voor de bepaling van de positie van de afschrikking teneinde de pyrolyse te stoppen is door de bepaling van het punt waarbij een aanvaardbaar tolueenextractieniveau voor het nieuwe roet van de onderhavige uitvinding bereikt is. Het tolueenextractieniveau kan worden gemeten door gebruikmaking van de ASTM Test D1618-83 "Carbon Black Extractables – Toluene Discoloration". L-2 is de afstand vanaf het begin van zone 18 tot afschrikpunt 42 en varieert, afhankelijk van de plaats van de afschrikking.

- Nadat het mengsel van hete verbrandingsgassen en roet producerende grondstof is afgeschrikt, bewegen de afgekoelde gassen zich stroomafwaarts in een conventioneel afkoelings- en scheidingsapparaat waarbij het roet wordt gewonnen. De afscheiding van het roet uit de gasstroom wordt gemakkelijk gerealiseerd door conventionele middelen zoals een neerslagapparaat, cycloonscheider of zakfilter.
- De volgende testmethodes worden gebruikt bij de bepaling en evaluatie van de analytische eigenschappen van het roet van de onderhavige uitvinding en de fysische eigenschappen van de rubbersamenstellingen die het roet van de onderhavige uitvinding bevatten.

- Het stikstofoppervlak van het roet (N_2 SA) werd bepaald overeenkomstig methode A van ASTM D3037. Het jood-adsorptiegetal van het roet (I_2 nr.) werd bepaald volgens JIS K 6221. De kleursterkte (tint) van het roet werd bepaald volgens de ASTM testprocedure D3265-85a. Het DBP (dibutylftalaat) van de deeltjes roet werd bepaald volgens de werkwijze, uiteengezet in JIS K 6221 methode A. De CDBP (gemalen dibutylftalaat) van de deeltjes roet werd bepaald door malen van de deeltjes roet volgens de in ASTM D 3493 beschreven werkwijze, en de hierop volgende bepaling van DBP volgens JIS K 6221 methode A.

- ΔD 50 van het roet werd op de volgende wijze bepaald. Er wordt een histogram gemaakt van de Stokes-diameter van de aggregaten van het roet-monster, uitgezet tegen de relatieve frequentie van het voorkomen ervan in een bepaald monster. Zoals aangetoond is in figuur 2, is een lijn (B) getekend vanaf de piek (A) van het histogram in een richting die parallel loopt aan de Y-as, naar en eindigend op de X-as bij

punt (C) van het histogram. Het midden (F) van de resulterende lijn (B) wordt bepaald en er wordt een lijn (G) getrokken door het midden (F) daarvan parallel aan de X-as. Lijn (G) verdeelt de verdelingskromme van het histogram bij twee punten D en E. De absolute waarde van het verschil van de twee Stokes-diameters van de roet-deeltjes bij punt D en E is de D50-waarde. De gegevens, die gebruikt zijn om het histogram te

5 maken worden bepaald door het gebruik van een schijfcentrifuge zoals die, welke gefabriceerd is door Joyce Loebel Co. Ltd. of Tyne and Wear, Verenigd Koninkrijk. De volgende werkwijze is een modificatie van de werkwijze zoals deze beschreven is in de handleiding van de Joyce Loebel schijfcentrifuge file reference DCF 4.008, gepubliceerd op 1 februari 1985, en werd gebruikt bij het bepalen van de gegevens.

De werkwijze is als volgt. 10 mg van een monster van roet werd afgewogen in een weegvat, hierna

10 toegevoegd werden 50 cm³ van een oplossing van 10% absolute ethanol en 90% gedestilleerd water die 0,05% NONIDET P-40 oppervlakte-actieve stof bevat (NONIDET P-40 is het geregistreerde handelsmerk voor een oppervlakte-actieve stof die gefabriceerd en in de handel gebracht wordt door Shell Chemical Co.). De resulterende suspensie wordt gedispergeerd door middel van ultrasone energie gedurende 15 minuten met gebruikmaking van een Sonifier Model No. W 385, gefabriceerd en in de handel gebracht door Heat

15 Systems Ultrasonics Inc., Farmingdale, New York.

Vóór het gebruik van de schijfcentrifuge worden de volgende gegevens in de computer ingevoerd die de gegevens uit de schijfcentrifuge registreert:

1. De soortelijke massa van roet, als 1,86 g/cm³;
2. Het volume van de oplossing van het roet, gedispergeerd in een oplossing van water en ethanol, dat

20 in dit geval 0,5 cm³ is;

3. Het volume van de "spin"-vloeistof, dat in dit geval 10 cm³ water is;
4. De viscositeit van de "spin"-vloeistof, die in dit geval 0,933 centipoise is bij 23°C;
5. De dichtheid van de "spin"-vloeistof, die in dit geval 0,9975 g/cm³ is bij 23°C;
6. De schijfsnelheid, die in dit geval 8000 omw./min is;

25 7. De tijdsduur tussen de bemonsteringen, die in dit geval 1 seconde is.

De schijfcentrifuge wordt bedreven bij 8000 omw./min terwijl de stroboscoop in gebruik is. Er wordt 10 cm³ gedestilleerd water geïnjecteerd in de rotatieschijf als de "spin"-vloeistof. Het troebelingsniveau wordt op 0 gesteld en 1 cm³ van de oplossing van 10% absolute ethanol en 90% gedestilleerd water wordt geïnjecteerd als buffervloeistof. De bedieningsknoppen van de schijfcentrifuge worden dan zodanig bediend

30 om een zwakke concentratiegradiënt te produceren tussen de "spin"-vloeistof en de buffervloeistof en de gradiënt wordt visueel gecontroleerd.

Wanneer de gradiënt zwak wordt zodat er geen te onderscheiden grens is tussen de twee vloeistoffen wordt 0,5 cm³ van de ethanoloplossing in water met het daarin gedispergeerde roet geïnjecteerd in de draaiende schijf en wordt onmiddellijk begonnen met de gegevensverzameling. Als er stroming optreedt

35 wordt de proef afgebroken. De schijf wordt 20 minuten lang rondgedraaid na de injectie van het gedispergeerde roet in de ethanoloplossing in water. Na 20 minuten draaien wordt de schijf gestopt, de temperatuur van de "spin"-vloeistof gemeten en het gemiddelde van de temperatuur van de "spin"-vloeistof gemeten bij het begin van de proef en de temperatuur van de "spin"-vloeistof die gemeten is bij het einde van de proef wordt in de computer gevoerd die de gegevens uit de schijfcentrifuge verzamelt. De gegevens worden

40 geanalyseerd overeenkomstig de standaardvergelijking van Stokes en worden weergegeven met gebruikmaking van de volgende definities:

Roet-aggregaat – een discreet, vast colloïdaal deeltje dat de kleinste dispergeerbare eenheid is; het is samengesteld uit sterk geïmagineerde deeltjes;

Stokes-diameter – de diameter van een bol die naar beneden zakt in een viskeus medium in een

45 centrifugaal of een gravitatieveld overeenkomstig de vergelijking van Stokes. Een niet-bolvormig voorwerp, zoals een roet-aggregaat kan ook worden weergegeven in termen van de diameter van Stokes wanneer men ervan uitgaat dat het zich gedraagt als een zachte vaste bol met dezelfde dichtheid en sedimentatiesnelheid als een niet-bolvormig voorwerp. De gebruikelijke eenheden worden uitgedrukt in nanometer diameter.

Mode (Dmode voor rapportagedoeleinden) – de Stokes-diameter bij de punt van de piek (punt A van figuur 2) van de verdelingskromme van de Stokes-diameter.

Gemiddelde Stokes-diameter – (Dst voor rapportagedoeleinden) het punt van de verdelingskromme van de Stokes-diameter waar 50 gew.% van het monster groter of kleiner is (punt H van figuur 2) . Dit geeft daarom de gemiddelde waarde weer van de bepaling.

55 Rubbersamenstellingen met het nieuwe roet volgens de onderhavige uitvinding werden bereid volgens in ASTM D 3191-83 weergegeven SBR-recept.

De vulcanisatie-eigenschappen van de rubbersamenstellingen werden gemeten met behulp van een

rheometer ("Moving Die Rheometer" (MDR)). De vulcanisatietemperatuur werd vastgesteld op 145°C. Om een monster te beproeven werd 6 g monster van de onge vulcaniseerde rubbersamenstelling ingesloten in een holte, die gevormd werd door de bovenste en onderste mal van de MDR. De onderste mal werd rondgedraaid met een snelheid van 100 omw./min door 1 booggraad. De resulterende kracht die overgebracht werd door het monster op de bovenste mal wordt gemeten door een reactiekoppelvormer. τ_{\min} is de minimum koppelwaarde die tijdens een test werd gemeten. τ_{\max} is de maximale koppelwaarde die tijdens een test werd gemeten. $\Delta\tau$ is het verschil tussen τ_{\max} en τ_{\min} en geeft de mate weer van de verknopingsdichtheid die tijdens een test werd opgewekt. T_2 is de tijd voor een 357,2 g/cm toename van de koppelwaarde tijdens een test. T_{90} is de tijd voor een 90%'s toename van de vulcanisatie die plaatsvindt tijdens een test.

De afslijtgegevens van de rubbersamenstellingen werden bepaald met behulp van een afschaver op basis van een machine van het Lambourn-type. Afslijtsnelheden (kubieke centimeter/centimeter beweging) werden gemeten bij 7%, 13% en 21% glijding. De glijding is meer gebaseerd op de relatieve snelheid van de platen dan op de hoek van de glijding. In de volgende voorbeelden is de afslijtindex de verhouding van de afslijtsnelheid van een controlesamenstelling met VULCAN 9 roet, een geregistreerd product van Cabot Corporation, Waltham, Massachusetts, gedeeld door de afslijtsnelheid van een samenstelling waarbij gebruik gemaakt werd van het specifieke roet volgens de onderhavige uitvinding, bij dezelfde glijding.

De hardheid van de rubbersamenstellingen werd gemeten door de in ASTM D 2240 uiteengezette procedure. De modulus, treksterkte en rek van de rubbersamenstellingen werden gemeten volgens de in ASTM D 412 uiteengezette procedure.

De dynamische mechanische eigenschappen van de rubbersamenstellingen werden op een volgens de stand van de techniek algemeen bekende wijze bepaald, met gebruikmaking van een servohydraulisch systeem van het model Instron 1350, verbonden met een "Digital Equipment Corporation Minc-23"-computer voor gegevensmanipulatie. Het geteste exemplaar voor iedere rubbersamenstelling bestond uit een testexemplaar van het sandwich-type dat vier stukken van iedere rubbersamenstelling bevatte, waarbij ieder stuk de volgende afmetingen had: 30 mm bij 30 mm bij 6 mm dikte. De gemeten dynamische mechanische eigenschappen waren complexe modulus (G^*), elastische modulus (G') en verliesmodulus (G''). Aangezien de visco-elastische eigenschappen van de met roet versterkte rubbersamenstellingen afhankelijk zijn van temperatuur, frequentie en vervorming, werden de metingen verricht bij twee temperaturen, 70°C en 0,0°C, 1 Hertz, en drie vervormingen, 5%, 10% en 20%.

De verliestangens ($\tan \delta$) van een teststuk, 30 mm bij 5 mm bij 2 mm dikte, van elke SBR-samenstelling werd bepaald door meting in een visco-elastische spectrometer van het VES-S type, gemaakt door Iwamoto Seisakusho Co., bij een temperatuur van 70°C, een frequentie van 10 Hz en een vervorming van 2%.

De doeltreffendheid en de voordelen van de onderhavige uitvinding zullen voorts worden geïllustreerd door de volgende voorbeelden.

Voorbeelden I-III

Drie voorbeelden van het nieuwe roet volgens de onderhavige uitvinding werden bereid in drie verschillende productiereeksen van roet, in een globaal beschreven reactor zoals uiteengezet is in figuur 1, met gebruikmaking van de reactoromstandigheden en de geometrie zoals uiteengezet in tabel A. De gebruikte brandstof in de verbrandingsreactie in ieder voorbeeld was: aardgas met een methaangehalte van 84,58 mol% en een verwarmingswaarde bij natheid van 36,3 J/dm³ bij standaardomstandigheden (101,1 kPa, 15,55°C). De gebruikte vloeibare grondstof in ieder voorbeeld was Conoco LC olie die de volgende eigenschappen had:

Grondstofeigenschappen	
Waterstof/koolstof-verhouding	0,94
Waterstof (gew.%)	7,34
Koolstof (gew.%)	92,5
Zwavel (gew.%)	0,5
A.P.I. gewicht 15,5/15,6 C(60)F [ASTM D-287]	-1,9
Soortelijk gewicht 15,5/15,6 C(60)F [ASTM D-287]	1,092
Viscositeit, SUS (54,4°C) [ASTM D-88]	94,2
Viscositeit, SUS (98,8°C) [ASTM D-88]	39,3
BMCI (Visc-Grav)	136

TABEL A

5	ROET			
	Voorbeeld I	Voorbeeld II	Voorbeeld III	
	D-1, cm	50,8	50,8	50,8
	D-2, cm	13,97	13,97	13,97
	D-3, cm	11,43	11,43	11,43
10	D-4, cm	13,46	13,46	13,46
	D-5, cm	34,29	34,29	34,29
	L-1, cm	45,72	45,72	45,72
	L-2, cm	137,16	228,6	228,6
15	Olie inj. Pt. 32,)	3x0,05	3x0,05	3x0,05
	Mondstukken # x grootte, cm)	& 3x0,06	& 3x0,06	& 3x0,06
	Oliesnelheid Pt. 32, l/h	253,6	253,6	272,5
	Oliedruk Pt. 32, MPa	1,50	1,55	1,79
	Olievoorverhitting Pt. 32, °C	154,4	151,6	154,4
20	Olie inj. Pt. 34,)	3x0,05	3x0,05	3x0,05
	Mondstukken # x grootte, cm)			
	Oliesnelheid Pt. 34, l/h	83,28	87,06	87,06
25	Oliedruk Pt. 34, MPa	0,72	0,89	0,89
	Olievoorverhitting Pt. 34, °C	121,1	115,5	115,5
	Ver. lucht, cm ³ /h	2265600	2265600	2265600
	Ver. luchtvoorverhitting, °C	521,1	523,8	521,1
30	Aardgas, cm ³ /h	174168	174168	174168
	Lucht/brandstof-verhouding	9,1	9,1	9,1
	Kalium, g/h	2497	9080	11804
	Afschrikdruk, MPa	0,41	0,39	0,38
	Temp. bij afschrikking, °C	732,2	732,2	732,2

35

Inj. = injectie

Ver. = verbranding

Pt. 32 = punt 32 in figuur 1

Pt. 34 = punt 34 in figuur 1

MPa = Megapascal

cm³/h = kubieke centimeter per uur

cm = centimeter

°C = graden Celsius

40 l/h = liter per uur

Het bij iedere proef geproduceerde roet werd hierna geanalyseerd volgens de hierin beschreven werkwijzen. De analytische eigenschappen van het bij iedere proef geproduceerde roet, evenals die van de controleproef met roet van het SAF-type, waren als volgt:

45

50	Roet				
	Voorbeeld I	Voorbeeld II	Voorbeeld III	SAF	
	ΔD 50 (nm)	48	45	45	61
	Dmode (nm)	64	60	62	80
	ΔD 50/Dmode	0,75	0,75	0,73	0,76
	N ₂ SA (m ² /g)	216	236	192	144
55	I ₂ No. (m ² /g)	215	236	200	146
	Tint (%)	142	144	143	125

5	Roet			
	Voorbeeld I	Voorbeeld II	Voorbeeld III	SAF
DBP (cm ³ /100 g)	132	122	117	115
CDBP (cm ³ /100 g)	112	106	102	96
10 ΔDBP (cm ³ /100 g)	20	16	15	19
N ₂ SAI ₂ No.	1,00	1,00	0,96	0,99

Voorbeeld IV

15 Dit voorbeeld illustreert het gebruik van het nieuwe roet van de onderhavige uitvinding in rubbersamenstellingen. Vier types roet werden geëvalueerd in rubbersamenstellingen. Monster 1 was het roet van voorbeeld I. Monster 2 was het roet van voorbeeld II. Monster 3 was het roet van voorbeeld III. Monster 4 was het controle-roet van het type SAF (Super Abrasion Furnace).

20 Rubbersamenstellingen A, B, C en D werden bereid, waarbij ieder roet-monster werd opgenomen volgens de ASTM-SBR-procedure. De rubbersamenstellingen waren zoals weergegeven in tabel B (alle hoeveelheden aangegeven als gewichtsdelen):

TABEL B

25	Rubbersamenstelling			
	A	B	C	D
SBR-1500	100	100	100	100
Roet van voorbeeld I	50			
30 Roet van voorbeeld II		50		
Roet van voorbeeld III			50	
Roet van het SAF-type				50
Zinkoxide	3	3	3	3
Stearinezuur	1	1	1	1
35 TBBS*	1	1	1	1
Zwavel	1,75	1,75	1,75	1,75

* TBBS = N-tert-butyl-2-benzothiazoolsulfeenamide

40 Hierna werd de verliestangens (tan delta) van iedere rubbersamenstelling gemeten. De tan delta waarden van de rubbersamenstellingen waren als volgt:

45	Rubbersamenstelling			
	A	B	C	D
tan delta	0,246	0,263	0,241	0,201

50 Deze resultaten demonstreren duidelijk dat de rubbersamenstellingen A, B en C, geproduceerd met het roet van de onderhavige uitvinding hogere waarden hebben voor tan delta in vergelijking met de controle-samenstelling D, die geproduceerd is met het conventionele roet van het SAF-type. Dit geeft op zijn beurt aan dat de rubbersamenstellingen van de onderhavige uitvinding een hogere hysteresis hebben die

55 resulteert in een betere tractie van banden waar hoge eisen aan worden gesteld en racebanden.

Voorbeeld V

Dit voorbeeld illustreert dat de effecten die voortkomen uit het gebruik van het nieuwe roet van de onderhavige uitvinding in rubbersamenstellingen veroorzaakt worden door het nieuwe roet en niet door enig verschil in de verknopingsdichtheid ($\Delta\tau$) van de rubbersamenstellingen. Met gebruikmaking van hetzelfde roet van voorbeelden I, II en III en hetzelfde controle-roet van het SAF-type werden vier rubbersamenstellingen E, F, G en H bereid volgens de ASTM-SBR procedure met uitzondering dat de hoeveelheid TBBS varieerde, afhankelijk van het gebruikte specifieke roet. De rubbersamenstellingen waren zoals aangegeven in tabel C (alle hoeveelheden aangeduid als delen per gewicht):

10 TABEL C

	Rubbersamenstelling			
	E	F	G	H
15 SBR-1500	100	100	100	100
Roet van het SAF-type	50			
Roet van voorbeeld I		50		
Roet van voorbeeld 11		50		
20 Roet van voorbeeld 111				50
Zinkoxide	3	3	3	3
Stearinezuur	1	1	1	1
TBBS*	1	1,04	1,08	1,04
Zwavel	1,75	1,75	1,75	1,75

* TBBS = N-tert-butyl-2-benzothiazoolsulfeenamide

Zoals aangegeven in tabel C werd de TBBS-ingrediënt in iedere rubbersamenstelling E, F, G en H toegevoegd zodat de verknopingsdichtheid ($\Delta\tau$) vrijwel gelijk zou zijn voor alle rubbersamenstellingen.

30 De statistische eigenschappen van de SBR-samenstellingen werden hierna geëvalueerd volgens de hierin beschreven ASTM-procedure. De resultaten waren als volgt:

35 Rubber-samenstelling	Hardheid	Modulus 100% R* (MPa)	Modulus 300% R (MPa)	Treksterkte (MPa)	R _b * (%)
E	65	3,234	18,9198	27,9657	394
F	69	3,4362	17,8641	27,4344	417
40 G	70	2,8635	15,2145	23,4048	406
H	70	3,3327	17,4708	22,6665	358

* R = rek; R_b = rek bij breuk; MPa = Megapascal.

45 Deze resultaten geven aan dat de statische eigenschappen van de met het roet van de onderhavige uitvinding geproduceerde rubbersamenstellingen F, G en H vergelijkbaar zijn met die van de rubbersamenstelling E, die geproduceerd is met het roet van het SAF-type.

50 De vulcanisatie-eigenschappen van de rubbersamenstellingen, die alle werden gevucaniseerd bij 145°C met gebruikmaking van MDR, werden hierna geëvalueerd volgens de hierin beschreven procedure. De resultaten waren als volgt:

Rubbersamenstelling	τ_{\min} (kg/cm)	τ_{\max} (kg/cm)	$\Delta\tau$ (kg/cm)	T_2 (min)	T_{90} (min)
5 E	1,91316	8,833	6,9196	12,16	37,46
F	2,62836	9,7446	7,1162	12,04	41,4
G	2,48532	9,548	7,0626	12,05	40,71
10 H	2,2529	9,405	7,152	12,64	41,98

kg/cm = kilogram/centimeter; min = minuten.

15 Zoals moge blijken aan de deskundige op dit gebied geven de hierboven vermelde $\Delta\tau$ -waarden aan dat de rubbersamenstellingen E, F, G en H vergelijkbare verknopingsdichtheden hebben.

De laboratoriumslijtindex van iedere SBR-samenstelling werd ook zoals hierin beschreven, geëvalueerd. De resultaten waren als volgt:

Rubbersamenstelling	7% glijding (cm ³ /cm bew.)	13% glijding (cm ³ /cm bew.)	21% glijding (cm ³ /cm bew.)
20 E	100	100	100
F	127	119	120
G	125	112	107
25 H	121	115	109

cm³/cm bew. = kubieke centimeter per centimeter beweging.

30 De gegevens met betrekking tot de laboratoriumslijtindex toonden aan dat de rubbersamenstellingen F, G en H met het roet volgens de onderhavige uitvinding een duidelijk hogere slijtvastheid vertonen dan de rubbersamenstelling E met het controle-roet van het SAF-type.

De dynamische mechanische eigenschappen van de SBR-samenstellingen werden ook zoals hierin beschreven geëvalueerd bij 1 Hertz, zowel bij 0,0°C als 70°C en de resultaten waren als volgt:

35 DYNAMISCHE MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN 0°C, 1 Hz

G^* (MPa) Schuifspanning →	G^* (MPa) 5%	G^* (MPa) 10%	G'' (MPa) 20%	G'' (MPa) 5%	G'' (MPa) 10%	G'' (MPa) 20%
40 E	4,98	4,06	3,23	1,04	0,85	0,63
F	6,64	5,14	3,84	1,6	1,29	0,89
G	6,81	5,12	3,96	1,63	1,33	1,0
H	5,75	4,51	3,66	1,24	1,06	0,86

45 MPa = megapascal.

DYNAMISCHE MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN 70°C, 1 Hz

G^* (MPa) Schuifspanning →	G^* (MPa) 5%	G^* (MPa) 10%	G'' (MPa) 20%	G'' (MPa) 5%	G'' (MPa) 10%	G'' (MPa) 20%
50 E	2,58	2,32	1,99	0,32	0,26	0,19
F	3,03	2,57	2,10	0,48	0,37	0,25
G	2,92	2,49	2,16	0,49	0,38	0,29
55 H	2,91	2,51	2,19	0,46	0,35	0,28

MPa = megapascal.

G^* , de dynamische complexmodulus, geeft de manoeuvreer stijfheid weer van de samenstelling van het loopvlak van een rubberband. Een grote manoeuvreer stijfheid is belangrijk voor banden waar hoge eisen aan worden gesteld en racebanden. Zoals blijkt uit de bovenstaande resultaten zijn de G^* -waarden voor de rubbersamenstellingen F, G en H die het roet van de onderhavige uitvinding bevatten duidelijk hoger dan die van rubbersamenstelling E met het controle-roet van het SAF-type bij verschillende spanningsniveaus. Daarom vertonen de rubbersamenstellingen F, G en H een betere manoeuvreer stijfheid in vergelijking met rubbersamenstelling E.

Een andere zeer belangrijke eigenschap van loopvlak samenstellingen van banden waar hoge eisen aan worden gesteld of van racebanden is de tractie. Een hoge tractie vereist een hoge energiedissipatie. De verliesmodulus, G'' is gekoppeld aan de energiedissipatie, waarbij hogere G'' -waarden indicatief zijn voor een grotere energiedissipatie. Zoals boven is aangetoond zijn bij $0,0^\circ\text{C}$ de verliesmodulus, G'' van de rubbersamenstellingen F, G en H die geproduceerd zijn met roet volgens de onderhavige uitvinding duidelijk hoger dan van rubbersamenstelling E, die geproduceerd is met het roet van het SAF-type. Deze resultaten geven aan dat een hogere tractie verkregen kan worden door opname van het roet volgens de onderhavige uitvinding in rubbersamenstellingen.

Conclusies

1. Roet met een DBP van $115\text{--}135\text{ cm}^3/100\text{ g}$, een ΔDBP van ten hoogste $20\text{ cm}^3/100\text{ g}$ en een N_2SAI_2 No. van ten minste 0,90, met het kenmerk, dat het roet een stikstofoppervlak N_2SA heeft van $180\text{--}250\text{ m}^2/\text{g}$, een verhouding van het stikstofoppervlak/joodadsorptiegetal van 0,90 tot 1,05, een verhouding van $\Delta\text{D}_{50}/\text{Dmode}$ van 0,67 tot 0,81, een DBP van $115\text{--}135\text{ cm}^3/100\text{ g}$ en een ΔDBP (DBP-CDBP) minder dan of gelijk aan $20\text{ cm}^3/100\text{ g}$.
2. Roet volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het roet een stikstofoppervlak N_2SA heeft van $190\text{--}240\text{ m}^2/\text{g}$, een ΔDBP van $10\text{--}20\text{ cm}^3/100\text{ g}$ en een $\Delta\text{D}_{50}/\text{Dmode}$ verhouding van $0,70\text{--}0,77$.
3. Rubbersamenstelling, omvattende 100 gew.dln van een rubber en 10 tot 250 gew.dln roet, met het kenmerk, dat als roet het roet volgens conclusie 1 is toegepast.
4. Roetsamenstelling volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat als roet het roet volgens conclusie 2 is toegepast.

Hierbij 2 bladen tekening

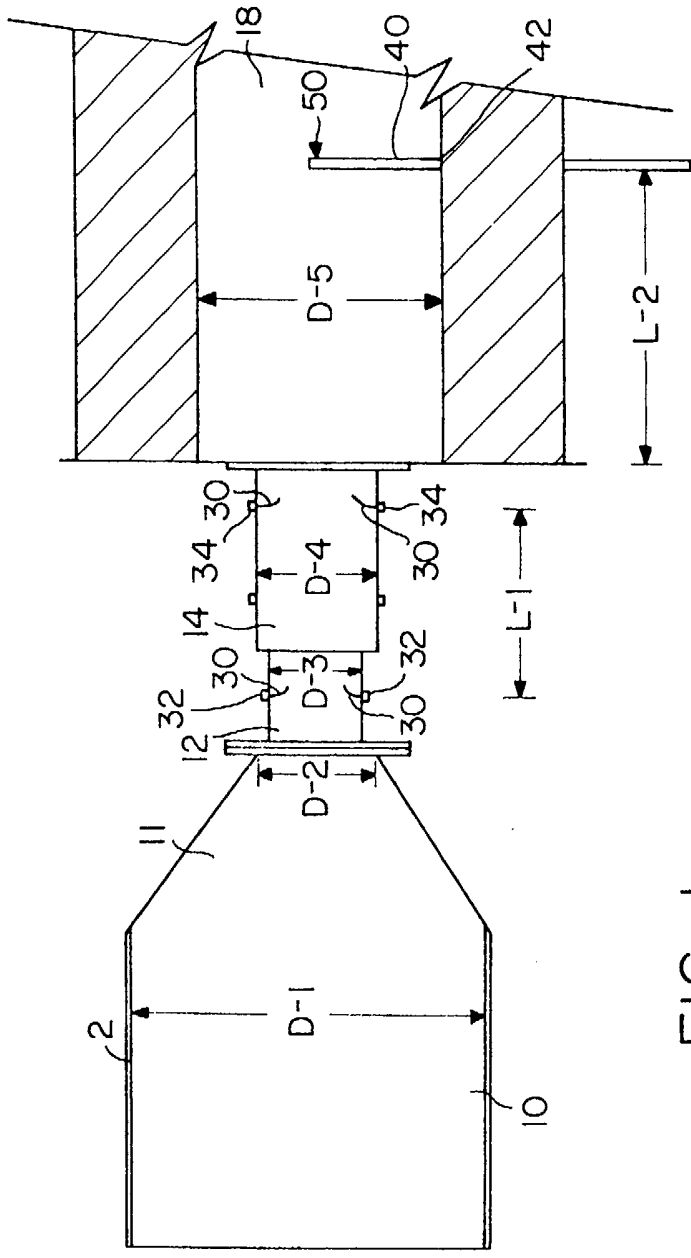


FIG. 1

