



FI 000107143B



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 107143 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.06.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C01B 33/187, C08L 21/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

944679

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

06.10.1994

(24) Alkupaivä - Löpdag

06.10.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

08.04.1995

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

07.10.1993 DE 4334201 P

30.07.1994 DE 4427137 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Degussa-Hüls Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Esch,Heinz, Kölnstrasse 367, 53117 Bonn, SAKSA, (DE)

2 •Görl,Udo, Herderstrasse 38, 53332 Bornheim-Roisdorf, SAKSA, (DE)

3 •Kuhlmann,Robert, Paul-Keller-Strasse 24, 50374 Erfstadt, SAKSA, (DE)

4 •Rausch,Ralf, In den Benden 18, 52372 Kreuzau, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Saostuspiihappoja

Fällningskiselsyror

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 157703 (C01B 33/193), EP A 407262 (C01B 33/193), EP A 501227 (C08L 9/06), EP A 520862 (C01B 33/193)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee saostuspiihappoa, jolla on seuraavat fysikaalis-kemialliset parametrit:

BET-pinta-ala 35 - 350 m²/g

Suhde BET/CTAB-pinta-ala 0,8 - 1,1

Huokostilavuus PV 1,6 - 3,4 ml/g

Silanoliryhmien tiheys (V₂ = NaOH:n kulutus) 6 - 20 ml

Keskimääräinen aggregaattikoko 250 - 1500 nm

CTAB-pinta-ala 30 - 350 m²/g

DBP-luku 150 - 300 ml/100 g

V₂/V₁ Hg-porosimetrian mukaan 0,19 - 0,46

DBP/CTAB 1,2 - 2,4.

Keksintö koskee myös menetelmää tällaisen saostuspiihapon valmistamiseksi. Menetelmän mukaan alkalisisilikaatti saatetaan reagoimaan mineraalihappojen kanssa lämpötiloissa 60 - 95 °C pitämällä pH arvossa

7,5 - 10,5 ja sekoittamalla samalla jatkuvasti, reaktiota jatketaan, kunnes saostussuspension kiintoainepitoisuus on 90 - 120 g/l, pH säädetään arvoon pienempi tai yhtä kuin 5, saostuspiihappo erotetaan suodattamalla, pestään, kuivataan ja mahdollisesti jauhetaan tai granuloidaan. Keksintö koskee lisäksi tällaisen saostuspiihapon käyttöä täyteaineena vulkanoituvissa kautsuseoksissa ja vulkanoiduissa kumeissa.

Uppfinningen avser en fällningskiselsyra med följande fysikaliskt-kemiska parametrar:

BET-yta 35 - 350 m²/g

Förhållande BET/CTAB-yta 0,8 - 1,1

Porvolym PV 1,6 - 3,4 ml/g

Silanolgrupptäthet (V_2 = NaOH-förbrukning)
6 - 20 ml

Genomsnittlig aggregatstorlek 250 -
1500 nm

CTAB-yta 30 - 350 m²/g

DBP-tal 150 - 300 ml/100 g

V_2/V_1 enligt Hg-porosimetri 0,19 - 0,46
DBP/CTAB 1,2 - 2,4.

Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av en sådan fällningskisel-syra. Enligt förfarandet omsätts alkalisi-likat med mineralsyror vid temperaturer från 60 till 95 °C under upprätthållande av ett pH-värde från 7,5 till 10,5 under kontinuerlig omrörning, reaktionen fortsätts, tills halten fast material i fällningssuspensionen är 90 - 120 g/l, pH-värdet justeras till lägre eller lika med 5, fällningskiselsyran avfiltreras, tvättas, torkas och eventuellt malas eller granuleras. Uppfinningen avser även användningen av en sådan fällningskiselsyra som fyllmedel i vulkaniserbara kautschukblandningar och i vulkaniserade gummin.

Saostuspiihappoja

Keksintö koskee saostuspiihappoja, menetelmää niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä kautsuseoksissa.

5 Saostuspiihappoja voidaan työstää kautsuseoksiin (S. Wolff, Kautschuk und Gummikunst 7 (1988) s. 674). Tunnettuja piihappoja voidaan dispergoida vain hyvin huonosti kautsuseoksiin erityisesti käytettäessä suurta täyttöastetta. Tämä huono dispergoitavuus on yksi syistä, minkä
10 vuoksi rengasseoksissa käytetään vain harvoin suuria piihapon täyttöasteita. Huono dispergoitavuus voi johtua ensiksikin saostettujen piihappojen valmistuksesta. Kuivauksen, huonon jauhatuksen tai myös kovan granulaatin aiheuttamana kumiseoksessa voi olla vaikeasti dispergoituvia
15 piihappohiukkasia (juovia). Ne voidaan tunnistaa paljaalla silmällä.

Toisaalta piihapot ovat hyvin poolisia ja sen vuoksi faasit sekoittuvat kautsuseoksen poolittomien polymeerien kanssa vain huonosti. Tämä dispersion muoto tapahtuu
20 piihapporakenneyksiköiden perustassa. Sitä voidaan arvioida vain valomikroskoopin avulla ja sitä kutsutaan mikrodispersioksi.

Julkaisusta EP-A 0 520 862 tunnetaan saostuspiihappoja, joita voidaan käyttää täyteaineena renkaisiin tarkoitetuissa kautsuseoksissa.
25

Julkaisusta EP-A 0 157 703 tunnetaan saostuspiihappo, jota voidaan käyttää julkaisun EP-A 0 501 227 mukaan täyteaineena renkaisiin tarkoitetuissa kautsuseoksissa.

Tunnetuilla saostuspiihapoilla on se haitta, että
30 niillä on huono mikrodispersio.

Sen vuoksi oli olemassa tarve kehittää saostuspiihappo, jolla on optimaalinen yhteensopivuus kautsun ja polymeerin kanssa ja hyvä mikrodispersio.

Keksinnön kohteena on saostuspiihappo, jolle ovat
35 tunnusomaisia seuraavat fysikaalis-kemialliset parametrit:

- BET-pinta-ala 35 - 350 m²/g
 Suhde BET/CTAB-pinta-ala 0,8 - 1,1
 Huokostilavuus PV 1,6 - 3,4 ml/g
 Silanoliryhmien tiheys (V_2 = NaOH:n kulutus)
- 5 6 - 20 ml
 Keskimääräinen aggregaattikoko 250 - 1500 nm
 CTAB-pinta-ala 30 - 350 m²/g
 DBP-luku 150 - 300 ml/100 g
 V_2/V_1 Hg-porosimetrian avulla 0,19 - 0,46, edulli-
- 10 sesti 0,20 - 0,23
 DBP/CTAB 1,2 - 2,4
 Fysikaalis-kemialliset parametrit määritetään seuraavilla mittausmenetelmillä:
 BET-pinta-ala, pinta-alamittari, valmistaja Ströh-
- 15 lein, ISO 5794/Annex D:n mukaan
 Huokostilavuus, elohopeaporosimetria DIN 66 133:n mukaan
 Silanoliryhmien tiheys, Sears-lukuina viitteen G.W. Sears, Anal. Chem. 12 (1956) 1982-83 mukaan
- 20 Keskimääräinen rakenneyksiköiden koko, fotonikorrelaatiospektroskopia
 CTAB-pinta-ala pH-arvon ollessa 9 viitteen Jay, Janzen ja Kraus, Rubber Chemistry and Technology 44 (1971) 1287 mukaan
- 25 DPB-luku, ASTM D 2414-88
 Hg-porosimetria, DIN 66 133
 Keksinnön mukaisella saostuspiihapolla voi olla erityisesti seuraavat fysikaalis-kemialliset tunnusluvut:
- 30
- | | BET-pinta-ala
(m ² /g) | Hg-porosi-
metria
(ml/g) | Sears-luku
V_2
NaOH (ml) | Keskim. aggre-
gaattikoko
(nm) |
|----|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| | 35-100 | 2,5-3,4 | 6-12 | 900-1500 |
| 35 | 100-150 | 2,4-3,2 | 8-15 | 400-850 |
| | 150-200 | 1,6-2,4 | 11-19 | 300-550 |
| | 200-350 | 1,6-2,3 | 12-20 | 250-520 |

- Eräässä edullisessa suoritusmuodossa keksinnön mukaisella saostuspiihapolla on hyvä jauhautuvuus. Se tulkitaan Malvern-lasertaipuman mukaan käyttäen keskimääräistä hiukkaskokoa ($D(4,3)$) $\leq 11 \mu\text{m}$, erityisesti $\leq 10 \mu\text{m}$, mitatuna Alpine-Kolloplex -iskukankimyllyllä (Z 160) suoritettuna jauhatuksen jälkeen, kun tuotanto oli 6 kg tunnissa.

Keksinnön toinen kohde on menetelmä seuraavat fyysikaalis-kemialliset parametrit omaavan saostuspiihapon valmistamiseksi:

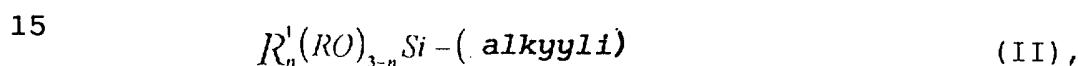
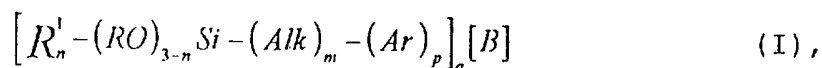
- 10 BET-pinta-ala $35 - 350 \text{ m}^2/\text{g}$
 suhde BET/CTAB-pinta-ala $0,8 - 1,1$
 huokostilavuus PV $1,6 - 3,4 \text{ ml/g}$
 silanoliryhmien tiheys ($V_2 = \text{NaOH:n kulutus}$)
 6 - 20 ml
- 15 keskimääräinen rakenneyksiköiden koko $250 - 1500 \text{ nm}$
 CTAB-pinta-ala $30 - 350 \text{ m}^2/\text{g}$
 DBP-luku $150 - 300 \text{ ml}/100 \text{ g}$
 V_2/V_1 Hg-porosimetrian avulla $0,19 - 0,46$, edullisesti $0,20 - 0,23$
- 20 DBP/CTAB $1,2 - 2,4$,
 jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että alkalisisilikaatti saatetaan reagoimaan mineraalihappojen kanssa lämpötiloissa $60 - 95^\circ\text{C}$ pitämällä pH arvossa $7,5 - 10,5$ ja sekoittamalla samalla keskeytymättömästi, reaktiota jatketaan, kunnes saostussuspension kiintoainepitoisuus on $90 - 120 \text{ g/l}$, pH säädetään arvoon pienempi tai yhtä kuin 5, saostuspiihappo erotetaan suodattamalla, pestään, kuivataan ja mahdollisesti jauhetaan tai granuloidaan.

- 30 Edullisessa suoritusmuodossa kaupallista natriumsilikaattia voidaan laimentaa vedellä pH-arvoon $8 - 9$ ja tähän laimennettuun natriumsilikaattiliuokseen, jonka SiO_2 -pitoisuus on $\leq 4,9 \text{ g/l}$, lisätään samanaikaisesti väkevää rikkihappoa ja tämä sama natriumsilikaattiliuos pitämällä pH arvossa $8 - 9$.

Natriumsilikaattiliuoksen ja rikkihapon samanaikainen lisääminen (saostuksen kesto) voidaan toteuttaa aikana, joka on korkeintaan 160 min, edullisesti yli 90 min, erityisesti 30 - 90 min.

5 Tällöin saostuksen kestosta riippuen piihapon BET-pinta-alaa voidaan säätää erilaiseksi. Kun saostuksen kesto on yli 90 min, saadaan pinta-aloja 35 - 150 m²/g, ja saostuksen keston ollessa 30 - 90 min saadaan pinta-aloja 150 - 350 m²/g.

10 Keksinnön mukaista saostuspiihappoa voidaan modifioida kaavojen I - III mukaisilla organosilaaneilla



tai



20

joissa

B on -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (kun q = 1) tai -Sx- (kun q = 2),

25 R ja R¹ tarkoittavat alkyyli-ryhmää, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, fenyyliryhmää, jolloin kaikilla ryhmillä R ja R¹ voi kulloinkin olla sama tai erilainen merkitys,

R on C₁₋₄-alkyyli, -C₁C₄-alkoksiryhmä,

n on 0, 1 tai 2,

30 Alk on kahdenarvoinen suoraketjuinen tai haaroittunut hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 6 hiiliatomia,

m on 0 tai 1,

Ar on aryleeniryhmä, jossa on 6 - 12 C-atomia, edullisesti 6 C-atomia,

35 p on 0 tai 1, niin että p ja n eivät ole samanaikaisesti 0,

x on luku 2 - 8,

alkyyli on yhdenarvoinen suoraketjuinen tai haaroittunut tyydyttymätön hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia, edullisesti 2 - 8 hiiliatomia,

5 alkenyyli on yhdenarvoinen suoraketjuinen tai haaroittunut tyydyttymätön hiilivetyryhmä, jossa on 2 - 20 hiiliatomia, edullisesti 2 - 8 hiiliatomia.

10 Modifiointi organosilaaneilla voidaan toteuttaa seoksessa, jossa on 0,5 - 50 osaa sataa osaa kohti piihappoa, erityisesti 2 - 15 osaa sataa osaa kohti saostuspiihappoa, jolloin reaktio saostuspiihapon ja silaanin välillä voi tapahtua seoksen valmistuksen aikana (in situ) tai sen ulkopuolella (esimodifiointi).

15 Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa silaanina voidaan käyttää bis(trietoksisilyyli)propyyli)tetrasulfaania.

20 Keksinnön mukainen piihappo voidaan sekoittaa vulkanoituihin kautsuseoksiin lujitetäyteaineeksi määrinä 5 - 200 osaa sataa osaa kohti kautsua jauheena, mikrohelminä tai granulaattina sekä käyttäen silaanimodifiointia että ilman silaanimodifiointia.

25 Yhden tai useamman edellä mainitun silaanin lisäys kautsuseokseen voi tapahtua yhdessä keksinnön mukaisten piihappojen kanssa, jolloin reaktio täyteaineen ja silaanin välillä etenee sekoitusprosessin aikana kohotetussa lämpötilassa (in situ -modifiointi) tai jo esimodifioidussa muodossa (esimerkiksi DE-PS 40 04 781), eli molemmat reaktioon osallistuvat aineet saatetaan reagoimaan varsinaisen seoksen valmistuksen ulkopuolella.

30 Niiden seosten lisäksi, jotka sisältävät ainoastaan keksinnön mukaiset piihapot, joissa on tai ei ole kaavojen I - III mukaisia organosilaaneja täyteaineina, kautsuseokset voivat sisältää täyteaineena myös yhtä tai useampaa enemmän tai vähemmän lujittavaa täyteainetta. Ensi sijassa
35 käyttökelpoisia olisivat tällöin nokien (esimerkiksi polt-

touuni-, kaasu-, liekki-, asetyleeninoet) ja keksinnön mukaisten piihappojen seokset ilman silaania tai sen kanssa, mutta myös keksinnön mukaisten piihappojen seokset sellaista luontaisten täyteaineiden kanssa kuten esimerkiksi savet, piiliidut ja muut kaupalliset piihapot.

Sekoitusuhde määräytyy myös tässä kuten annosteltaessa organosilaaneja valmiin kumiseoksen tavoiteltavien ominaisuuksien mukaan. Suhdetta 5 - 95 % keksinnön mukaisen piihappojen ja muiden edellä mainittujen täyteaineiden välillä voidaan ajalla ja myös toteuttaa näissä puitteissa.

Keksinnön mukaisten piihappojen, organosilaanien ja muiden täyteaineiden lisäksi elastomeerit muodostavat vielä tärkeän kautsuseoksen aineosan. Keksinnön mukaisia piihappoja voidaan käyttää kaikissa kiihdyttimellä/rikillä verkkoutuviissa mutta myös peroksidisesti verkkoutuviissa kautsulajeissa. Tässä yhteydessä mainittakoon elastomeerit, luontaiset ja synteettiset, öljyllä jatkettut tai jatkamattomat, yksittäispolymeerinä tai seoksena (blend) muiden kautsujen kanssa kuten esimerkiksi luonnonkautsut, butadieenikautsut, isopreenikautsut, butadieeni-styreenikautsut, erityisesti SBR, jotka on valmistettu käyttäen liuospolymeerointimenetelmää, butadieeni-akryylinitriilikautsut, butyylikautsut, eteeni, propeenin ja konjugoimattomien dieenien terpolymeerit. Lisäksi kautsuseoksiin mainittujen kautsujen kanssa kyseeseen tulevat vielä seuraavat kautsut:

karboksyylikautsut, epoksidikautsut, trans-polypentenameeri, halogenoidut butyylikautsut, 2-klooributadieenistä olevat kautsut, eteeni-vinyyliaasetatikopolymeerit, eteeni-propeenikopolymeerit, mahdollisesti myös luonnonkautsun kemialliset johdokset sekä modifioidut luonnonkautsut.

Tunnettuja ovat myös muut tavalliset aineosat kuten pehmittimet, stabilisaattorit, aktivaattorit, pigmentit,

vanhenemisenestoaineet ja työstimisen apuaineet tavallisi-
na annoksina.

Keksinnön mukaisia piihappoja silaanin kanssa tai
ilman voidaan käyttää kaikissa kumin käyttötarkoituksissa,
5 kuten esimerkiksi renkaissa, kuljetushihnoissa, tiivis-
teissä, kiilahihnoissa, sisärenkaissa, kengänpohjissa jne.

Dispersiolla eli aineen (täyteaineen) jakautumi-
sella polymeeriseokseen on ratkaiseva merkitys tätä ai-
netta sisältävän tuotteen myöhemmille ominaisuuksille.
10 Erityisesti hajoamista kuvaavat arvot (vetolujuus. murto-
venymä, jatkorepeämistävastus), mutta myös hystereesi ja
katkeamisarvot riippuvat voimakkaasti dispergoitumisesta
(C.W. Schweitzer, W.M. Hess, J.E. Callun, Rubber World 138
(1958) no. 6, 809 ja 139 (1958) no. 1, 74), (W.M. Hess,
15 F.P. Ford, Rubber Chem. Tech. 36 (1963) no. 5, 1191).

Näiden suureiden merkityksen vastapainona kumitek-
nisten arvojen kannalta ovat puuttuvat mahdollisuudet voi-
da mitata tarkasti näitä suureita, eli monet käyttökel-
poisimmista menetelmistä tekevät mahdolliseksi vain dis-
20 persion yhden subjektiivisen tarkastelun tai arvioinnin.

Laajimmalle levinneitä menetelmiä mitata disper-
siota on kuvattu julkaisussa ASTM D 2663-88, ja ne kaikki
on kehitetty noen dispergointiin kumiin, muuta niitä voi-
daan kuitenkin käyttää myös piihappoa täyteaineena sisäl-
25 tävien seosten dispersion mittaamiseen, edellyttäen että
seos sisältää vain tätä täyteainetta eikä seoksia, esimer-
kiksi noki ja piihappo.

Yhdessä kolmesta edellä mainitussa julkaisussa ku-
vatuista menetelmistä kyseessä on paljaalla silmällä suo-
30 ritettu tai pientä suurennusta käyttäen mikroskoopilla
suoritettu visuaalinen tarkastelu ja vulkanointinäytteiden
valokuvaus, jolloin tulos arvioidaan käyttäen asteikkoa
1 - 5 käyttämällä apuna viittä standardivalokuvaa.

Toinen menetelmä on kooltaan $\geq 5 \mu\text{m}$ olevien täyte-
35 aineagglomeraattien laskeminen. Tätä varten vulkanoidusta

kumista valmistetaan mikrotomileike ja valomikroskooppitarkastelun avulla määritetään sen alan prosenttimäärä, jonka agglomeraatit ottavat. Myös tässä tapahtuu dispersioiden jakaminen luokkiin.

5 Kolmas, kuvattu mahdollisuus on vulkanoidun kumin pinnan karheuden tunnustelu neulan avulla. Tällöin mitataan pinnan karheuksien lukumäärä ja keskimääräinen korkeus. Karheustekijä ilmoitetaan samoin kuin menetelmässä 2 dispersiolukuna hyvin hyvästä hyvin huonoon.

10 Nykyisin yleisimmin käytetty, joskin myös subjektiivinen menetelmä, joka on nopea, todistuskelpoinen ja laboratorioikäyttöön mitä sopivin, on mikroskooppinen menetelmä (esimerkiksi 30-kertainen suurennus), jossa dispersioitumisen arviointi vulkanoidusta kumista tapahtuu käyttäen lukuasteikkoa 1 - 10 ja käyttämällä apuna kymmentä standardivalokuvaa.

20 Dispersio ja sen edellä mainittu arviointi esittävät polymeeriseoksessa olevan piihapon erästä ominaisuutta. Jotta saostusteknikko pystyisi jo esimerkiksi kautsuseoksen ulkoa päin tekemään johtopäätöksiä piihapon myöhemmästä käyttäytymisestä polymeeriseoksessa, hän käyttää hyväkseen piihapon jauhautuvuutta. Toisin sanoen piihapon jauhautuvuus ja sen myöhempi dispersio esimerkiksi kumissa kulkevat aika lailla yhdessä.

25 Tätä jauhautuvuutta voidaan kuvata muun muassa sillä energialla, joka tarvitaan tietyn hiukkashienouden saavuttamiseksi, tai päin vastoin hiukkaskoko, joka saadaan, kun jauhatuslaitteistoa käytetään samalla teholla ja käytetään samaa syöttöä. Myllytyyppinä käytetään Alpine-Kolplex -iskukankimyllyä (Z 160) ja vakiosyöttönä käytetään arvoa 6 kg tunnissa.

30 Hiukkaskoon määrittämiseksi valitaan keskimääräinen, tilavuuspainotettu hiukkastenhalkaisija MTG (D(4,3)) lasertaipumamittauksesta (valmistaja Malvern Instruments, 35 malli 2600c).

Keksinnön mukaisille piihapoille saadaan arvoja $\leq 11 \mu\text{m}$, erityisesti $\leq 10 \mu\text{m}$, jotka arvot ovat nykyisillä piihapoilla näiden yläpuolella ($\geq 12 \mu\text{m}$). Tällöin on myös osoitettu, että keksinnön mukaiset piihapot ovat jo valmistuksen perusteella niin hienoja, että ne eivät tarvitse moniin teknisiin sovelluksiin enää lisäjauhatusta päinvas-
5 toin kuin perinteiset tuotteet, ja siten ne tarjoavat myös taloudellisia etuja.

Keksinnön lisäkohteena ovat vulkanoituvat kautsu-
10 seokset, jotka sisältävät keksinnön mukaisia saostuspii-
happoja määrinä 5 - 200 osaa 100 osaa kohti kautsua. Pii-
hapon sekoitus ja tätä piihappoa sisältävien seosten val-
mistus tapahtuu kumiteollisuudessa tavallisella tavalla
sisäsekoittimessa tai valssien avulla. Anto tai käyttö voi
15 tapahtua sekä jauheena, mikrohelminä tai granulaattina.
Myöskään tässä keksinnön mukaiset piihapot eivät eroa tun-
netuista vaaleista silikaattitäyteaineista.

Keksinnön mukaiset saostuspiihapot johtavat pinta-
alan ollessa kulloinkin vakio standardipiihappoihin nähden
20 aiemmin mainittujen erojen perusteella parempiin disper-
sio-ominaisuuksiin.

Myös joidenkin muiden, tärkeiden kumiteknisten pa-
rametrien suhteen keksinnön mukaisilla piihapoilla on pa-
rempia ominaisuuksia kuin tunnetuilla saostuspiihapoilla.
25 Tällöin mainittakoon suurempi kimmokerroin, pienempi tan δ
renkaan vierimisvastuksen mittana, parempi kulutuksenkes-
to, matalammat T-keskusarvot, parempi märkäliukumislujuus,
parempi takaisinkimmahduselastisuus, parempi kuumuusraken-
ne ja parempi viskositeetti.

30

Esimerkkejä

Esimerkeissä käytetään seuraavia aineita:

First Latex Crepe - luonnonkautsu

Ultrasil VN 2 - saostettu piihappo (Degussa AG),
jonka N_2 -pinta-ala on $125 \text{ m}^2/\text{g}$

- Ultrasil VN 3 - saostettu piihappo (Degussa AG),
jonka N₂-pinta-ala on 175 m²/g
- CBS - bentsotiatsyyli-2-sykloheksyyliisulfenamidi
- TMTM - tetrametyyllitiurammoniumsulfidi
- 5 Si 69 - bis-(3-trietoksisilyypropyyli)tetrasulfaani (Degussa AG)
- DEG - dietyleeniglykoli
- VSL 1955 S 25 - styreeni-butadieenikautsu, joka perustuu liuospolymerointiin käyttäen styreenipitoisuutta
- 10 25 % ja vinyylipitoisuutta 55 % (Bayer AG)
- DPG - difenyyliguanidiini
- Vulkanox 4020 - N-(1,3-dimetyyllibutyyli)-N'-fenyyli-p-fenyleenidiamiini (Bayer AG)
- Protector G 35 - otsonisuojavaha
- 15 ZBED - sinkkidibentsyyliditiokarbamaatti
- Buna CB 24 - butadieenikautsu, valmistaja Bunawerke Hüls
- Naftolen ZD - aromaattinen mineraaliöljypehmitin
- Hisil 210 - PPG:n piihappo, jonka N₂-pinta-ala on
- 20 noin 130 m²/g
- Hisil 255 - PPG:n piihappo, jonka N₂-pinta-ala on noin 170 m²/g
- KS 300 - Akzon piihappo, jonka N₂-pinta-ala on noin 125 m²/g
- 25 KS 404 - Akzon piihappo, jonka N₂-pinta-ala on noin 175 m²/g
- Käytettiin seuraavia koenormeja:

	Kokeet	Yksikkö	Normi
30	Jännitysarvo	MPa	DIN 53 504
	Puristus, sarja B	%	ASTM D 395
	Häviökulma tan δ	-	DIN 53 513
	DIN-kuluminen	mm ³	DIN 53 516
35	Firestone Ball-Rebound	%	AD 20 405
	Mooney-viskositeetti	ME	DIN 53 523/524
	Goodrich-fleksometri		ASTM D 623 A

Esimerkki 1

Sellaisen keksinnön mukaisen piihapon valmistus, jonka N_2 -pinta-ala on $\leq 100 \text{ m}^2/\text{g}$

5 Astiaan laitetaan samalla sekoittaen $43,5 \text{ m}^3$ kuumaa vettä ja niin paljon kaupallista natriumsilikaattia (painomoduuli 3,42, tiheys 1,348), että saavutetaan pH-arvo 8,5. Säilyttämällä saostuslämpötila 88°C ja pH-arvo 8,5 lisätään $16,8 \text{ m}^3$ samaa natriumsilikaattia ja rikkihappoa (96-prosenttinen) samanaikaisesti 150 minuutin aikana
10 vastakkaisiin kohtiin. Kiintoainepitoisuus asettuu arvoon 100 g/l . Sen jälkeen lisätään vielä rikkihappoa, kunnes on saavutettu pH-arvo < 5 . Kiintoaine erotetaan suodatuspu-
15 ristimillä, pestään ja puristettu massa sumutuskuivataan tai kuivataan pyörivässä putkiuunissa ja mahdollisesti jauhetaan.

Saadun saostuspiihapon N_2 -pinta-ala on $80 \text{ m}^2/\text{g}$, aggregaattikoko 1320 nm ja jauhautuvuus $10 \mu\text{m}$, Sears-luku (V_2) on $9,0 \text{ ml}$ ja Hg-porosimetria-arvo $2,7 \text{ ml/g}$. CTAB-pinta-ala on $75 \text{ m}^2/\text{g}$. DBP-luku on $236 \text{ ml}/100 \text{ g}$. Suhde V_2/V_1 on
20 ... ja DBP/CTAB on ...

Esimerkki 2

Sellaisen keksinnön mukaisen piihapon valmistus, jonka N_2 -pinta-ala on $100 - 150 \text{ m}^2/\text{g}$

25 Menetellään kuten esimerkissä 1, mutta poikkeuksena on se, että saostussäiliössä ja saostuksen aikana pH pidetään vakiona arvossa 9,0. 135 minuutin kuluttua saostus-suspension kiintoainepitoisuus on 98 g/l .

Saadun saostuspiihapon N_2 -pinta-ala on $120 \text{ m}^2/\text{g}$, jauhautuvuus $8,8 \mu\text{m}$, Sears-luku $9,1 \text{ ml}$ aggregaattikoon
30 ollessa 490 nm ja Hg-huokostilavuuden ollessa $2,85 \text{ ml/g}$. DBP-luku on $270 \text{ ml}/100 \text{ g}$. CTAB-pinta-ala on $115 \text{ m}^2/\text{g}$. Suhde V_2/V_1 on Suhde DBP/CTAB on 2,34.

Esimerkki 3

35 Sellaisen keksinnön mukaisen piihapon valmistus, jonka N_2 -pinta-ala on $150 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$

Menetellään esimerkin 2 mukaan, mutta erona on se, että saostusaika on lyhennetty 76 minuutiksi ja saostuslämpötila on laskettu arvoon 80 °C. Tämän ajan kuluttua saavutetaan saostussuspension kiintoainepitoisuus 100 g/l.

- 5 Saadulla saostuspiihapolla on seuraavat fysikaalis-kemialliset tunnusluvut:

BET-pinta-ala 184 m²/g

Jauhautuvuus 8,7 µm

Sears-luku 15,7 ml

- 10 aggregaatinkoon ollessa 381 nm ja Hg-huokostilavuuden ollessa 2,26 ml/g. CTAB-pinta-ala on 165 m²/g. DBP-luku on 255 ml/100 g. Suhde V_2/V_1 on 0,2080 - 0,2299. Suhde DBP/CTAB on 1,545.

Esimerkki 4

- 15 Huokostilavuuden määrittäminen Hg-porosimetrian avulla keksinnön mukaisille piirakkeille verrattuna joihinkin nykyään tunnettuihin kaupallisiin standardipiirakkeisiin

Menetelmä: Hg-porosimetria DIN 55 133:n mukaan, puristusmenetelmä 7 - 500 bar

20

N₂-pinta-ala (m²/g) 100 - 150

	Tuotenimi	N ₂ -pinta-ala	Huokostilavuus
		(m ² /g)	(ml/g)
25	Hisil 210	130	1,54
	KS 300	125	1,98
	Ultrasil VN 2	125	1,82
	Keksinnön mukainen		
	piirake (esim. 2)	120	2,85

30

N₂-pinta-ala (m²/g): 150 - 200

Tuotenimi	N ₂ -pinta-ala (m ² /g)	Huokostilavuus (ml/g)
-----------	--	--------------------------

5	Hisil 255	170	1,13
	KS 404	175	1,66
	Ultrasil VN 3	175	1,46
	Keksinnön mukainen piihappo (esim. 3)	184	2,26

10

Keksinnön mukaisilla piihapoilla on selvästi suurempi huokostilavuus.

Esimerkki 5

Sears-luvun (V₂) vertailu keksinnön mukaisten piihappojen OH-ryhmätiheyden mittana verrattuna kaupallisiin standardipiihapoihin

15

N₂-pinta-ala (m²/g): 100 - 150

Tuotenimi	N ₂ -pinta-ala (m ² /g)	V ₂ (ml) = NaOH:n kulutus
-----------	--	---

20

	Hisil 210	130	16,8
	KS 300	125	16,1
	Ultrasil VN 2	125	15,0
25	Keksinnön mukainen piihappo (esim. 2)	120	9,1

N₂-pinta-ala (m²/g): 150 - 200

Tuotenimi	N ₂ -pinta-ala (m ² /g)	V ₂ (ml) = NaOH:n kulutus
-----------	--	---

30

	Hisil 255	170	16,9
	KS 404	175	16,9
	Ultrasil VN 3	175	20,7
35	Keksinnön mukainen piihappo (esim. 3)	184	15,7

Mitä pienempi on V_2 eli NaOH:n kulutus, sitä matalampi on OH-ryhmätiheys. Vertailu osoittaa, että keksinnön mukaisilla piihapoilla on 40 prosenttiin saakka matalampi OH-ryhmätiheys kuin tunnetuilla saostuspiihapoilla.

5 **Esimerkki 6**

Keskimääräisen aggregaattikoon määrittäminen fotonikorelaatiospektroskopian avulla

Parametrit:

Ultraääniaika: 15'

10 Suspensioväliaine: isopropanoli/pentanolli 10 : 1

Ainesuhteet: 30 mg piihappoa 10 ml.aa kohti suspensioväliainetta

N_2 -pinta-ala (m^2/g): 100 - 150

15	Tuotenimi	N_2 -pinta-ala (m^2/g)	Keskimääräinen aggregaattikoko (nm)
	Hisil 210	130	254
20	KS 300	125	197
	Ultrasil VN 2	125	191
	Keksinnön mukainen piihappo (esim. 2)	120	490

25 N_2 -pinta-ala (m^2/g): 150 - 200

	Tuotenimi	N_2 -pinta-ala (m^2/g)	Keskimääräinen aggregaattikoko (nm)
30	Hisil 255	170	152
	KS 404	175	218
	Ultrasil VN 3	175	167
	Keksinnön mukainen piihappo (esim. 3)	184	381

35

Keksinnön mukaisten piihappojen keskimääräinen aggregaattikoko on selvästi suurempi kuin tunnettujen saostuspiihappojen arvot.

Esimerkki 7

- 5 Keksinnön mukainen piihappo esimerkistä 2 verrattuna Ultrasil VN 2:een NR-reseptuurissa Si 69:n kanssa

		1	2
10	First Latex Crepe	100	100
	Ultrasil VN 2	50	-
	Keksinnön mukainen piihappo esimerkistä 2	-	50
	ZnO RS	4	4
15	Steariinihappo	2	2
	DEG	1	1
	Si 69	3,2	3,2
	CBS	1,6	1,6
	TMTM	0,3	0,3
20	Rikki	0,8	0,8
	Mooney-viskositeetti	77	69
	<u>Vulkanoidun kumin tiedot:</u>		
	150 °C/t ₉₅ %		
	Moduuli 300 % (MPa)	8,1	9,0
25	Iskusitkeys (%)	56,8	58,6
	DIN-kuluminen (mm ³)	125	114
	Goodrich-fleksometri (0,175", 108 N, RT, 18 tuntia)		
	T-keskus (°C)	81,2	70,8
30	MTS (DIN 53 513)		
	tan δ / 60 °C		

- 35 Keksinnön mukainen piihappo esimerkistä 2 johtaa pinnassa vertailukelpoiseen Ultrasil VN 2:een verrattuna matalampiin viskositeetteihin, suurempiin moduuli- ja

joustavuusarvoihin, parantuneeseen kulumiseen, matalampaan lämmössä hajoamiseen ja matalampaan häviökulmaan $\tan \delta$ lämpötilassa 60 °C ja siten matalampaan vierimisvastukseen.

5 **Esimerkki 8**

Keksinnön mukainen piihappo (esimerkki 3) verrattuna Ultrasil VN 3:een L-SBR/BR -renkaan kulutuspinnaassa, jossa mukana Si 69

	1	2	
10			
	VSL 1955 S 25	96	96
	Buna CB 24	30	30
	Ultrasil VN 3	80	-
	Keksinnön mukainen		
15	piihappo (esimerkki)	-	80
	ZnO RS	3	3
	Steariinihappo	2	2
	Naftolen ZD	10	10
	Vulkanox 4020	1,5	1,5
20	Protektor G 35	1	1
	Si 69	6,4	6,4
	CBS	1,5	1,5
	DPG	2	2
	ZBED	0,2	0,2
25	Rikki	1,5	1,5
	Mooney-viskositeetti	72	68
	<u>Vulkanoidun kumin tiedot:</u>		
	150 °C/t ₉₅ %		
	Moduuli 399 % (Mpa)	8,9	9,3
30	Iskusitkeys (%)	52,6	54,7
	MTS (DIN 53 513)		
	tan δ / 0 °C	0,480	0,501
	tan δ (60 °C	0,152	0,144

Keksinnön mukaisella piihapolla on matalampi viskositeetti, suurempi moduuli, suurempi elastisuus ja mikä on erityisen tärkeää, suurempi liukumislujuus märkänä yhdessä matalan vierimisvastuksen kanssa verrattuna VN 3:een.

5 **Esimerkki 9**

Keksinnön mukaisen piihapon (esimerkki 2) dispersion vertailu Ultrasil VN 2:een (sama N_2 -pinta-ala noin $120 \text{ m}^2/\text{g}$) Phillipps-menetelmän mukaan, jota on kuvattu julkaisussa Technische Info-Broschüre 102 A)

10 6 mm paksusta esimerkin 8 mukaisesta vulkanoidusta kumista olevasta levystä, jossa täyteaineena on käytetty 80 osaa Ultrasil VN 2:ta tai keksinnön mukaista piihappoa esimerkistä 2 sataa osaa kohti kautsua, leikataan laitteen Vibracut (valmistaja FTB-Feinwerktechnik) avulla n. 20 -
15 30 μm paksu (pinta-ala n. $5 \times 5 \text{ mm}$) kumikappale. Tämä kuminäyte levitetään lasikantajalle ja peitetään toisella lasikantajalla. Tätä näin esikäsiteltyä näytettä tutkitaan heijastussuojan omaavan valomikroskoopin avulla ja kuvataan negatiivina käyttäen 55-kertaista suurennusta. Tästä
20 negatiivista valmistetaan halutun suurennuksen omaava positiivi.

Dispersion arviointi tapahtuu Phillipps-menetelmän mukaan käyttäen 10 standardivalokuvaa esimerkiksi seuraa-

25

Numero	Dispersio
1 - 2	hyvin huono
3 - 4	huono
5 - 6	riittävä
7 - 8	hyvä
9 - 10	oikein hyvä

30

Ultrasil VN 2:n dispersion arviointi antaa arvosanan 5, ja siten dispersio on riittävä, keksinnön mukai-

selle piihapolle esimerkistä 2 arvosana on 9 ja siten oikein hyvä.

Esimerkki 10

Esimerkistä 3 olevan keksinnön mukaisen piihapon dispersion vertailu Ultrasil VN 3:een (sama N_2 -pinta-ala noin $175 \text{ m}^2/\text{g}$)

Resepti, menettelytapa ja arviointi ovat esimerkin 9 mukaiset.

Ultrasil VN 3:n dispersion arvioinnista saadaan arvosana 2 ja siten hyvin huono, esimerkistä 3 olevan keksinnön mukaisen piihapon arvosana on 8 ja siten hyvä.

Esimerkki 11

Dispersion määrittäminen yhtiön Federal laitetta Dispersions-Analyse EM D-4000-W7 käyttäen karheusmittauksen avulla. Vertailu Ultrasil VN 2:n ja esimerkistä 2 olevan keksinnön mukaisen piihapon välillä

2 mm:n vulkanoidusta kumista olevasta levystä, joka on valmistettu esimerkin 8 mukaista reseptiä käyttäen ja täytetty 80 osalla Ultrasil VN 2:ta tai keksinnön mukaista piihappoa esimerkistä 2 sataa osaa kohti kautsua, leikataan jonkin edellä mainitun laitevalmistajan tuottaman leikkuulaitteen avulla kuminpala ($20 \times 2 \text{ mm}$) ja jännitetään laitevalmistajan näytteenpitimeen. Vulkanoidun kumin pintaa juovitetetaan timanttineulan avulla ja määritetään tällöin dispersion aiheuttama pinnan karheus. Tällä menetelmällä saadaan kvantitatiivinen arvio dispersiosta, niin että laite ilmoittaa suureen F^2H . F merkitsee tällöin piikkien lukumäärää ja H niiden keskimääräistä korkeutta. Täyteaineen dispersio vulkanoidusta kumista olevaan näytteeseen on siten sitä parempi, mitä pienempi on tämän parametrin arvo.

Parametri F^2H oli edellä mainituille täyteaineille:

	Ultrasil VN 2	Keksinnön mukainen piihappo (esim. 2)
35	F^2H 82366	32556

Keksinnön mukaisella piihapolla on siten selvästi parempi dispersio. Esimerkin 9 tulokset vahvistetaan siten myös tällä menetelmällä.

Esimerkki 12

- 5 Ultrasil VN 3:n ja esimerkistä 3 olevan keksinnön mukaisen dispersio-vertailu esimerkin 11 karheusmittauksen avulla

Täyttöaste ja menettelytapa ovat tässä esimerkin 11 mukaiset.

10

	Ultrasil VN 2	Keksinnön mukainen piihapo (esim. 2)
F ² H	55601	22602

- 15 Keksinnön mukaisella piihapolla on selvästi paremmat dispersio-ominaisuudet kuin VN 3:lla. Esimerkin 10 mukaan saadut tulokset vahvistetaan myös tällä menetelmällä.

- 20 Keksinnön mukaisen saostuspiihapon ja tunnetun saostuspiihapon oleellisten fysikaalis-kemiallisten parametrien vertailu on esitetty kuvissa. Kuvista käy ilmi seuraavaa:

- 25 Kuvio 1 CTAB:n suhde DPB:hen
 kuviot 2 - 4 CTAB:n suhde DPB:hen
 kuvio 5 CTAB:n suhde V₂/V₁:een
 kuvio 6 CTAB:n suhde DBP/CTAB:hen

Patenttivaatimukset

1. Saostuspiihappo, t u n n e t t u siitä, että sillä on seuraavat fysikaalis-kemialliset parametrit:

- 5 BET-pinta-ala 35 - 350 m²/g
suhde BET/CTAB-pinta-ala 0,8 - 1,1
huokostilavuus PV 1,6 - 3,4 ml/g
silanoliryhmien tiheys ($V_2 = \text{NaOH:n}$ kulutus) 6 - 20 ml
keskimääräinen aggregaattikoko 250 - 1500 nm
10 CTAB-pinta-ala 30 - 350 m²/g
DBP-luku 150 - 300 ml/100 g
 V_2/V_1 Hg-porosimetrian mukaan 0,19 - 0,46
DBP/CTAB 1,2 - 2,4.

2. Menetelmä sellaisen saostuspiihapon valmistamiseksi, jolla on seuraavat fysikaalis-kemialliset parametrit:

- 15 BET-pinta-ala 35 - 350 m²/g
suhde BET/CTAB-pinta-ala 0,8 - 1,1
huokostilavuus PV 1,6 - 3,4 ml/g
20 silanoliryhmien tiheys ($V_2 = \text{NaOH:n}$ kulutus) 6 - 20 ml
keskimääräinen aggregaattikoko 250 - 1500 nm
CTAB-pinta-ala 30 - 350 m²/g
DBP-luku 150 - 300 ml/100 g
 V_2/V_1 Hg-porosimetrian mukaan 0,19 - 0,46
25 DBP/CTAB 1,2 - 2,4,

- t u n n e t t u siitä, että alkalisisilikaatti saatetaan reagoimaan mineraalihappojen kanssa lämpötiloissa 60 - 95 °C pitämällä pH arvossa 7,5 - 10,5 ja sekoittamalla samalla keskeytymättömästi, reaktiota jatketaan, kunnes
30 saostussuspension kiintoainepitoisuus on 90 - 120 g/l, pH säädetään arvoon, joka on pienempi tai yhtä kuin 5, saostuspiihappo erotetaan suodattamalla, pestään, kuivataan ja mahdollisesti jauhetaan tai granuloidaan.

3. Vulkanoituvia kautsuseoksia ja vulkanoituja kumeja, tunnetaan siitä, että ne sisältävät täyteaineena patenttivaatimuksen 1 mukaista saostuspiihappoa, jolla on seuraavat fysikaalis-kemialliset parametrit:

- 5 BET-pinta-ala 35 - 350 m²/g
suhde BET/CTAB-pinta-ala 0,8 - 1,1
huokostilavuus PV 1,6 - 3,4 ml/g
silanoliryhmien tiheys ($V_2 = \text{NaOH:n}$ kulutus) 6 - 20 ml
keskimääräinen aggregaattikoko 250 - 1500 nm
- 10 CTAB-pinta-ala 30 - 350 m²/g
DBP-luku 150 - 300 ml/100 g
 V_2/V_1 Hg-porosimetrian mukaan 0,19 - 0,46
DBP/CTAB 1,2 - 2,4.

Patentkrav

1. Fällningskiselsyra, k ä n n e t e c k n a d
därav, att den har följande fysikalisk-kemiska parametrar:

- 5 BET-ytarearea 35 - 350 m²/g
förhållandet BET/CTAB-ytarearea 0,8 - 1,1
porvolym PV 1,6 - 3,4 ml/g
täthet av silanolgrupper (V₂ = förbrukning av NaOH) 6 -
20 ml
10 genomsnittlig aggregatstorlek 250 - 1500 nm
CTAB-ytarearea 30 - 350 m²/g
DBP-tal 150 - 300 ml/100 g
V₂/V₁ med Hg-porosimetri 0,19 - 0,46
DBP/CTAB 1,2 - 2,4.

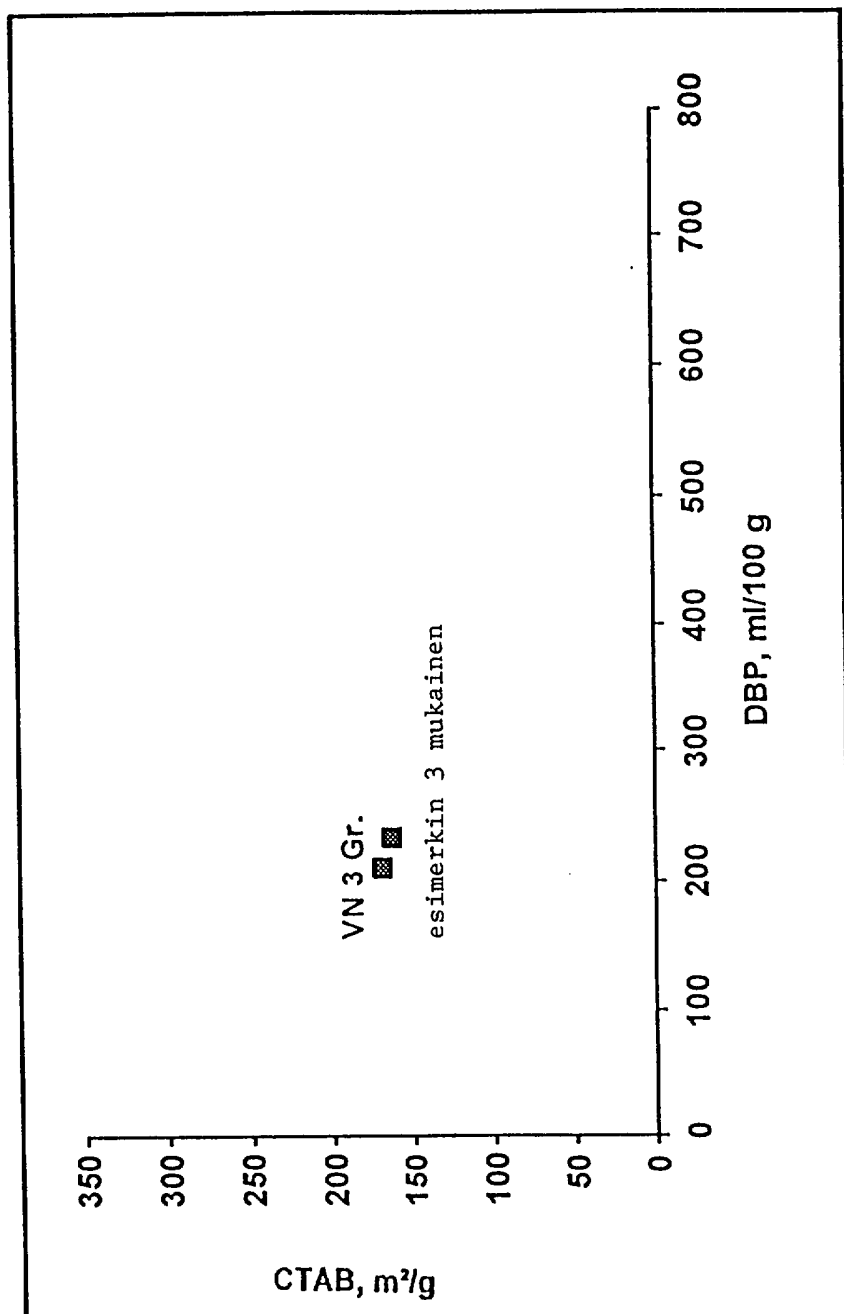
- 15 2. Förfarande för framställning av fällningski-
selsyra med följande fysikalisk-kemiska parametrar:

- BET-ytarearea 35 - 350 m²/g
förhållandet BET/CTAB-ytarearea 0,8 - 1,1
porvolym PV 1,6 - 3,4 ml/g
20 täthet av silanolgrupper (V₂ = förbrukning av NaOH) 6 -
20 ml
genomsnittlig aggregatstorlek 250 - 1500 nm
CTAB-ytarearea 30 - 350 m²/g
DBP-tal 150 - 300 ml/100 g
25 V₂/V₁ med Hg-porosimetri 0,19 - 0,46
DBP/CTAB 1,2 - 2,4,

- k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalisilikat omsätts
med mineralsyror vid temperaturer av 60 - 95 °C genom att
hålla pH i ett värde av 7,5 - 10,5 under samtidig konti-
30 nuerlig omröring, reaktionen fortsätts, tills fällnings-
suspensionen har en fastämneshalt av 90 - 120 g/l, pH reg-
leras till ett värde mindre än eller lika med 5, fäll-
ningskiselsyran separeras genom filtrering, tvättas, tor-
kas och eventuellt mals och granuleras.

3. Vulkaniserbara kautschukblandningar och vulkaniserbara gummin, k ä n n e t e c k n a d e därav, de som fyllmedel innehåller fällningskiseltsyra enligt patentkrav 1 med följande fysikalisk-kemiska parametrar:

- 5 BET-ytarea 35 - 350 m²/g
förhållandet BET/CTAB-ytarea 0,8 - 1,1
porvolym PV 1,6 - 3,4 ml/g
täthet av silanolgrupper (V_2 = förbrukning av NaOH) 6 - 20 ml
- 10 genomsnittlig aggregatstorlek 250 - 1500 nm
CTAB-ytarea 30 - 350 m²/g
DBP-tal 150 - 300 ml/100 g
 V_2/V_1 med Hg-porosimetri 0,19 - 0,46
DBP/CTAB 1,2 - 2,4.

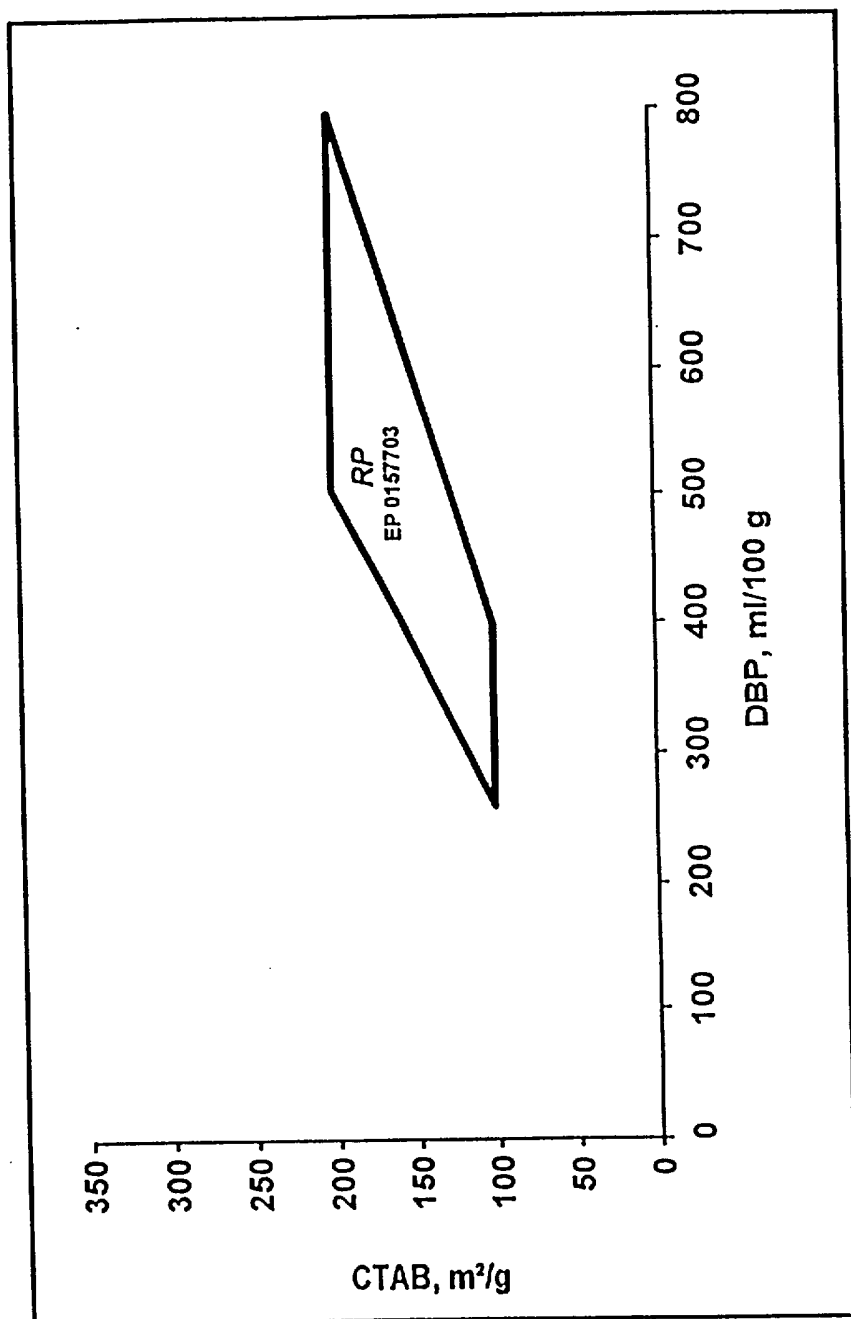


Kuvio 1

100001 94433

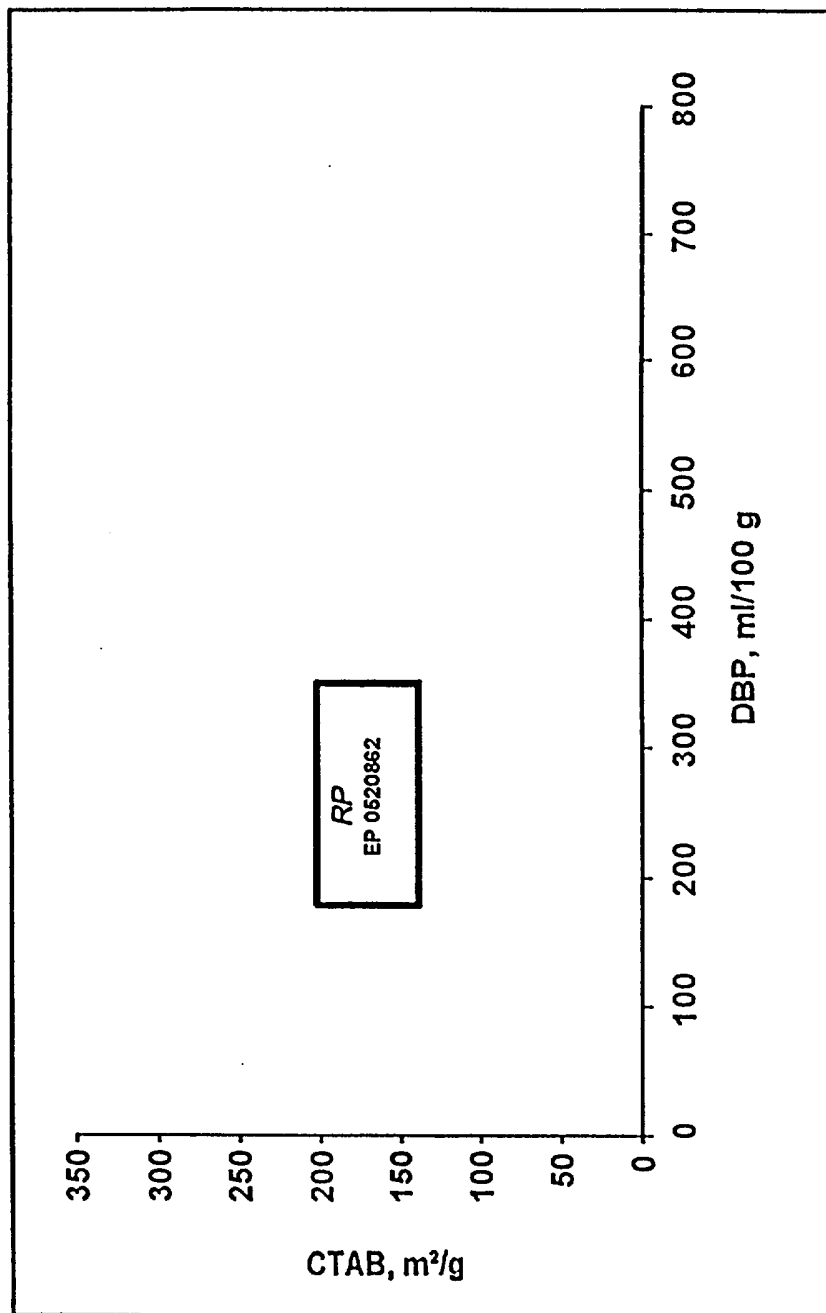
Kuvio 2

107143



190001 944573

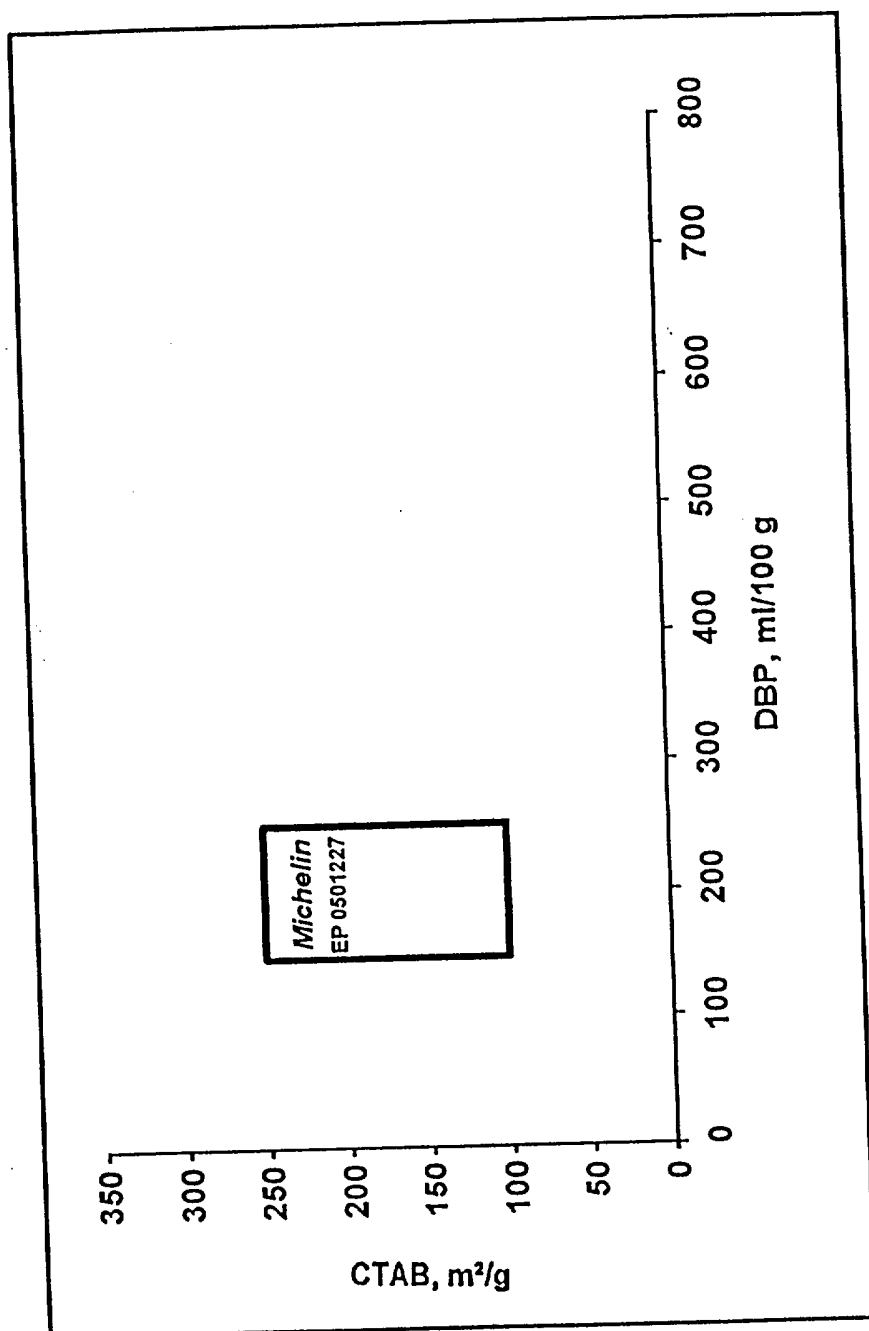
107143



Kuvio 3

100001 946530

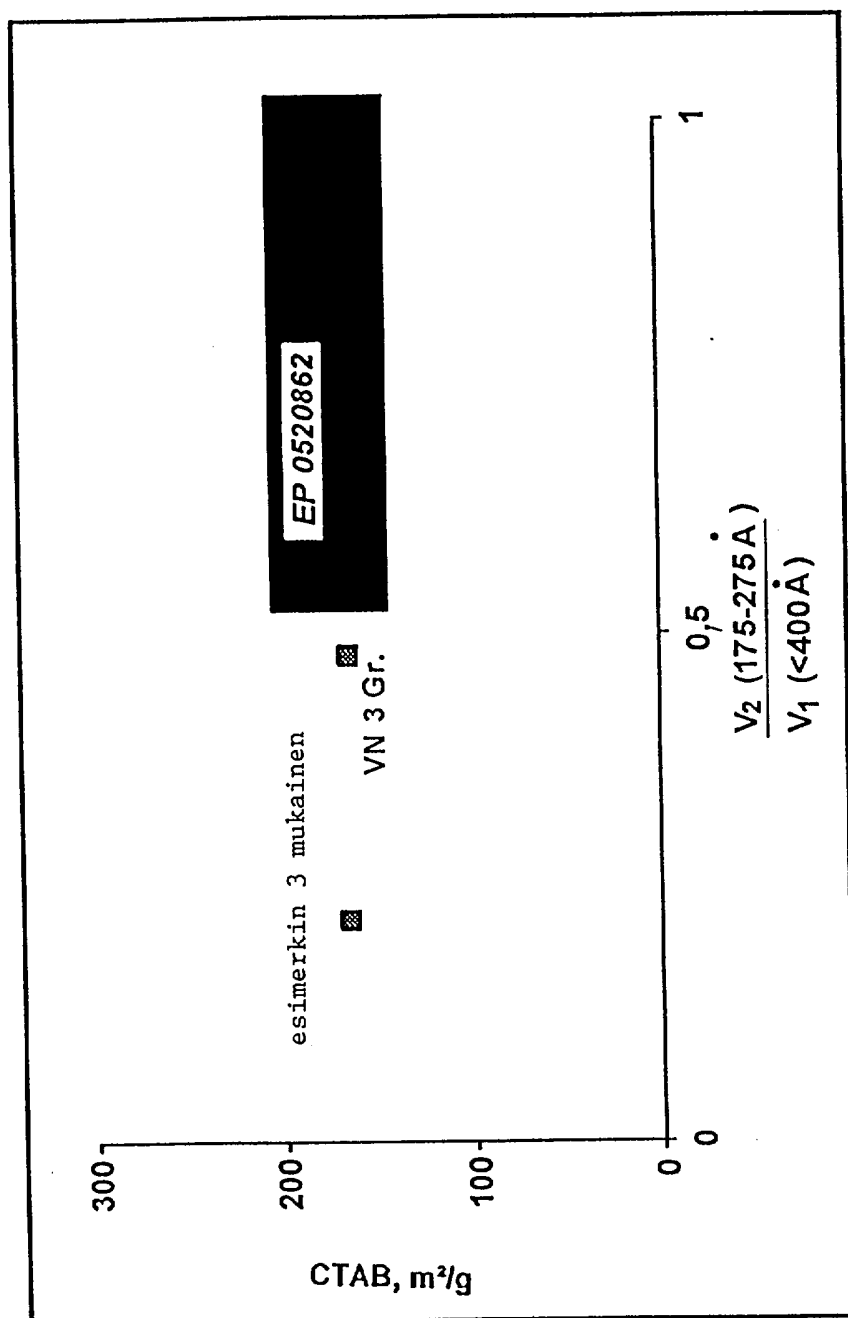
107143



Kuvio 4

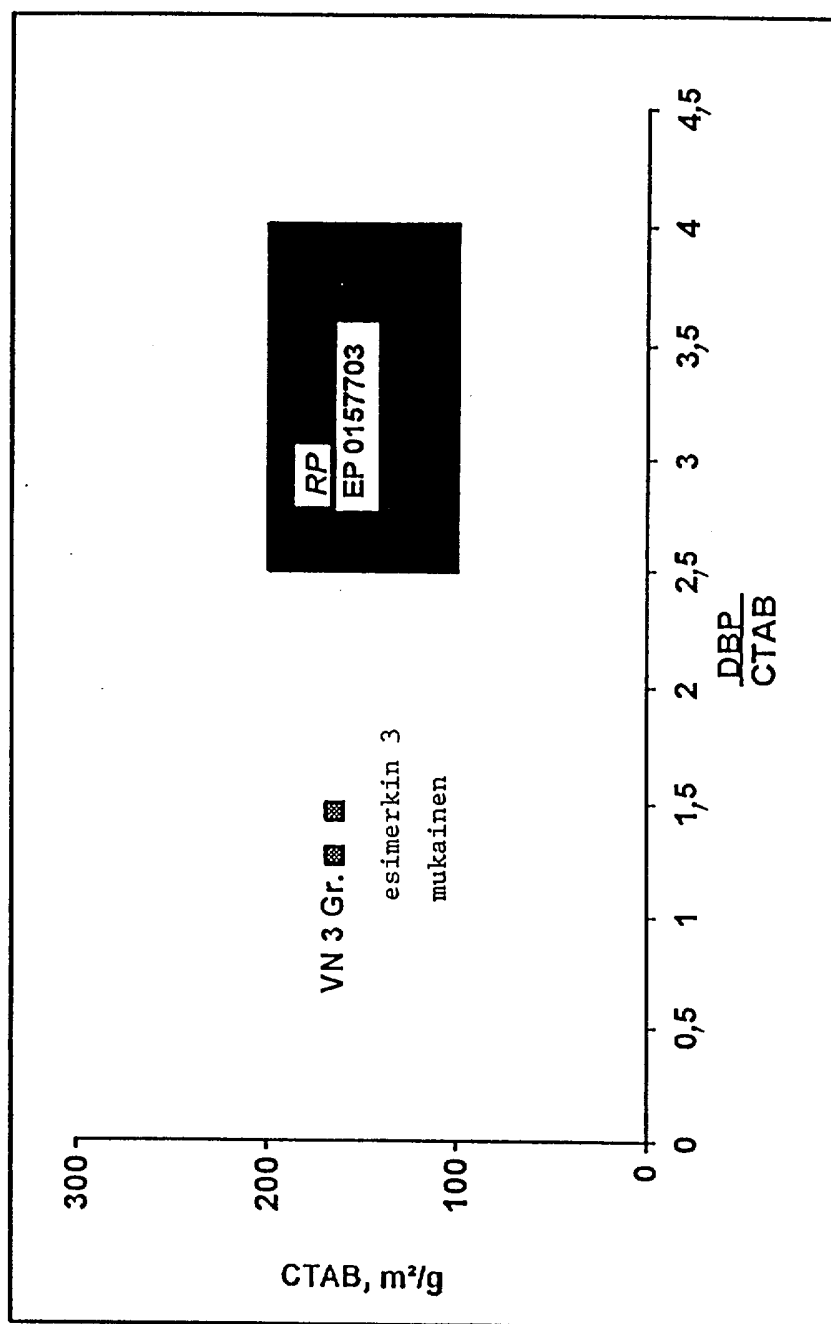
00001 946578

107143



Kuvio 5

130001 044808



Kuvio 6

107143