

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10)

FI 13196 Y1

(12)

**HYÖDYLLISYYSMALLIJULKAISU
NYTTIGHETSMODELLSKRIFT
UTILITY MODEL SPECIFICATION**

(41)

Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public

07.01.2022

(45)

Rekisteröintipäivä - Registreringsdag - Registered

30.05.2022

(51)

Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08L 21/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C09C 1/48 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

B60C 5/00 (2006.01)

(21)

Hakemuksen numero - Ansökningsnummer - Application
number

U20224002

(22)

Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date

18.11.2016

(23)

Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date

07.01.2022

(67)

Muunnettu patenttihakemuksesta
Ändrats från patentansökan
Based on patent application

18.11.2016 EP16809654.3

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

21.11.2015 DE 102015014956

29.11.2015 DE 102015015549

29.11.2015 DE 102015015550

05.02.2016 DE 102016201801

(73)

Haltija - Innehavare - Proprietor

1 •SunCoal Industries GmbH, Rudolf-Diesel-Strasse 15, D 14974 LUDWIGSFELDE, SAKSA, (DE)

(72)

Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Wittmann, Tobias, BERLIN, SAKSA, (DE)

2 •BERGEMANN, Klaus, KÖNIGS WUSTERHAUSEN, SAKSA, (DE)

(74)

Asiamies - Ombud - Agent

Laine IP Oy, Porkkalankatu 24, 00180 Helsinki

(54)

Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Ilmarengas

Luftring

Pneumatic tire

Ilmarengas

Esillä oleva keksintö kohdistuu suojavaatimuksen 1 mukaiseen ilmarenkaaseen, joka käsittää hiukkasmaista hiilimateriaalia.

5

Kuvaus

Hiukkasmaiselle hiilimateriaalille on hyvin monia erilaisia käyttötarkoituksia. Eräs käyttökohde on elastomeerien, kestumuvien ja kertamuvien kaltaisten polymeerien täytemateriaalina.

- 10 Valmistettaessa kumituotteita elastomeereistä täytemateriaaleja käytetään silloittuneesta kumista valmistettujen tuotteiden kumitekniisiin ominaisuuksiin vaikuttamiseen, kuten vetolujuuteen, kovuuteen, jäykkyyteen tai repeytymislujuuteen. Lisäksi niiden avulla muutetaan tuotteen ominaisuuksia, kuten esimerkiksi ajoneuvojen renkaiden vierintävastusta, kulumista ja märkäpito-ominaisuuksia. Kumitekniisiin ominaisuuksiin vaikuttamista kutsutaan
- 15 myös vahvistukseksi.

Hiilimusta ja silika kuuluvat yleisimpiin nykyisin käytettäviin täyteaineisiin. Hiilimustaa tuotetaan pääasiassa pyrolysoimalla maakaasua, nestekaasua ja/tai hiilipohjaisia öljyjä, jolloin tuotannon aikana vapautuu hiilimustan laadusta riippuen huomattavia määriä hiilidioksidia.

- 20 Saostettua silikaa tuotetaan vesilasista, ja suurten vesilasimäärien tuotannossa syntyy suuria määriä hiilidioksidia.

Fossiilisten hiiliresurssien (kuten raakaöljy- ja hiilipohjaiset öljyt hiilimustan raaka-aineena) vähentyessä, kemikaalien säästäminen (katso rikkihappo silikan saostamisessa), mutta

25 erityisesti fossiilisista lähteistä syntyvien hiilidioksidipäästöjen välttäminen (katso karbonaatin hajoaminen vesilasin tuotannossa; katso öljyn tai kaasun palaminen hiilimustan reaktoreiden esipolttokammioissa sekä hiilimustan raaka-aineen osittainen polttaminen hiilimustan tuotannossa) suurentaa uusiutuviin raaka-aineisiin perustuvien teollisten tuotteiden kysyntää. Uusiutuvien raaka-aineiden hiili on peräisin ilmakehän hiilidioksidista. Näin ollen

30 hiilidioksiditasapaino pysyy pääasiassa neutraalina, kun uusiutuvia raaka-aineita käytetään tehokkaasti. Ainoastaan uusiutuvia raaka-aineita käytettäessä fossiilista hiiltä ei vapaudu tuotannon aikana, ja jopa ilmakehän hiili sitoutuu hiilipohjaisiin materiaaleihin vähintään kyseisten tuotteiden käyttöön ajaksi.

- 35 Seuraavassa kuvataan täyteaineena käytettävä, uusiutuviin raaka-aineisiin perustuva hiukkasmaisen hiilimateriaali, jonka ominaisuudet elastomeerien täyteaineena käytettäessä ovat yllättävän hyvät verrattuna perinteisesti tuotettuun hiilimustaan ja silikaan.

Seuraavassa kuvataan tässä käytettävien termien merkitys:

5 Täyteaine on hiukkasmainen kiintoaine, jota lisätään elastomeeriin, kestopuoviin tai kertamuoviin. Täyteaineen ominaisuudesta riippuen, esimerkiksi elastomeereihin lisättäessä, silloitetun kumiseoksen (esimerkiksi vulkanoimalla silloitetun) kumitekniset ominaisuudet muuttuvat vaihtelevassa määrin, kun täyteainetta lisätään yleensä yhdessä muiden lisäaineiden kanssa ennen silloitusta.

10 Silika on tyypillinen täyteaine. Yleensä silika tarkoittaa saostettua silikaa, jota käytetään pääasiassa kumituotteissa. Sen lisäksi käytetään pyrogeenistä silikaa.

15 Myös hiilimusta on tyypillinen täyteaine. Se tarkoittaa aina teollista hiilimustaa, siis erityistä teknisesti tuotettua hiilimustaa, jolla on määritetyt ominaisuudet. Hiilimustaa tuotetaan pääasiassa epätäydellisessä palamisessa tai pyrolyysissä. Tässä yhteydessä hiilimusta ei tarkoita palamisen sivutuotetta, kuten dieselin tai savuhormin nokea.

Hiilimustan ja/tai silikan vahvistava vaikutus riippuu huomattavasti täyteaineen hiukkaskoosta. Ensisijainen hiukkaskoko on suoraan suhteessa ominaispinta-alaan.

20 Tätä taustaa vasten pinta-alaltaan pieniä hiilimustia kutsutaan epäaktiivisiksi hiilimustiksi, pinta-alaltaan keskisuuria hiilimustia kutsutaan puoliaktiivisiksi hiilimustiksi, ja pinta-alaltaan suuria hiilimustia kutsutaan aktiivisiksi hiilimustiksi, jossa aktiivisuus tarkoittaa vastaavan hiilimustan vahvistusvaikutusta kumiin. Katso myös ASTM D 1765. Tyypillisesti epäaktiivisten hiilimustien BET-pinta-ala on $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$, puoliaktiivisten hiilimustien $30\text{--}70 \text{ m}^2/\text{g}$ ja aktiivisten hiilimustien $90\text{--}>150 \text{ m}^2/\text{g}$. Pinta-alan merkitys ohjaavana parametrina käy ilmi siitä, että AST-
25 hiilimustien ensimmäinen numero tarkoittaa partikkelin kokoa ja pinta-alaa, vastaavasti. Silikan tapauksessa tämä ero ei ole yhtä selkeä. Vahvistusteholtaan erottuvan silikan BET-pinta-ala on tyypillisesti $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$. Jäljempänä täyteaine tarkoittaa tuotetta, joka saavuttaa vähintään epäaktiivisen hiilimustan suorituskvyn. Suorituskvyyä, joka on vähintään verrattavissa epäaktiivisen hiilimustan suorituskvyyyn, kutsutaan vastaavasti vahvistustehoksi. N990 on tyypillinen epäaktiivinen hiilimusta.

30 Partikkelin pinta muodostuu ulommasta ja sisemmästä pinnasta. Tätä kuvaava mittaussuure on partikkelimateriaalin ominaispinta-ala. Ominaispinta-ala voidaan mitata ulkopinnan alana tilastollisen paksuuden pinta-alan (statistical thickness surface area (STSA) avulla tai kokonaispinta-alana, joka käsittää ulomman ja sisemmän pinta-alan typpipinta-alan avulla Brunauerin, Emmettin ja Tellerin (BET) mukaisesti. Sisemmän ja ulomman pinta-alan välinen

ero aiheutuu olennaisesti materiaalin huokoisuudesta. Partikkeleita ympäröivän pinnan lisäksi sisempi pinta-ala on liittyy myös huokosissa olevaan pinta-alaan. Karkeajakoisella materiaalilla, jonka pinta-ala (STSA) on suhteellisen pieni, voi kuitenkin olla suuri kokonaispinta-ala (BET) (joka käsittää ulomman ja sisemmän pinta-alan), jos se on erittäin huokoinen.

Materiaalin hienouden kuvaamiseksi ominaispinta-alan arvoihin viitaten on tarkkaan ottaen käytettävä ainoastaan STSA-pinta-alaa. Käänteisesti erotus "BET-pinta-ala miinus STSA-pinta-ala" tarkoittaa hienojakoisten materiaalien huokoisuuden mittaa, sillä se edustaa ainoastaan huokosten pinta-alaa. Mitä pienempi erotus on, sitä vähemmän huokoista materiaali on. Huokosettomien materiaalien yhteydessä myös BET kuvaa hienoutta erittäin hyvin.

BET-pinta-alan ja STSA-pinta-alan määrittäminen tehdään standardin ASTM D 6556-14 mukaisesti. Standardista poiketen esillä olevassa keksinnössä näytteen valmistelu/kaasun poistaminen STSA- ja BET-mittauksia varten tehdään 150 °C:n lämpötilassa.

Menetelmiä ja niiden merkitystä kuvataan myös julkaisussa "Kautschuktechnologie" (Fritz Röthmeier, Franz Sommer, 3rd edition, Carl Hanser Verlag München 2013) sivulla 289 viitaten klassisen hiilimustan esimerkkiin. Tärkein menetelmä ominaispinta-alan määrittämiseksi on typen absorption mittaaminen Brunauerin, Emmettin ja Tellerin mukaisesti (BET-menetelmä). Hiilimustan näyte lämmitetään ensin tyhjiössä pinnan absorboimien aineiden poistamiseksi. Jäähdytyksen jälkeen näyte käsitellään kiehumispisteessä (77 K) olevalla typellä ja absorboitu tilavuus sekä siihen liittyvä tasapainotilan höyrynpaine määritetään. Alhaisella paineella muodostuu ensin yksimolekyylinen kerros, johon kiinnittyy lisää kerroksia paineen noustessa. Ominaispinta-ala voidaan määrittää arvioimalla adsorption isotermin BET-menetelmän mukaan typen osapaineella 0,1–0,3. Rutiinimäärittäykseen riittää yhden pisteen mittaaminen.

Pinta-alan määrittäminen N_2 -adsorption avulla tuottaa mikrohuukoille hiilimustalle suuremman pinta-alan, sillä typpimolekyylit pääsevät huokosten sisään. Tämä ilmiö voidaan väittää käyttämällä huokosia suurempia pinta-aktiivisia aineita (CTAB-menetelmä) tai määrittämällä N_2 -adsorption suuremmilla osapaineilla (0,2–0,5) ja lisäarvioinnilla (STSA-menetelmä).

STSA-menetelmä (tilastollisen paksuuden pinta-ala, Statistical Thickness Surface Area): Arvioinnissa käytetään samaa mittausdataa kuin BET-menetelmässä, mutta mittaus tehdään suuremmilla osapaineilla (0,2–0,5). STSA-menetelmä perustuu niin kutsuttuun t-plot-arviointiin

de Boerin mukaan, ja myöhemmin sitä on muokannut Magee. Tässä oletetaan, että adsorptio on paikallisesti erilainen pinon eri korkeuksilla, joilla on sitten tilastollinen paksuus. Vastaavasti STSA-pinta-alan yksikkönä on m^2/g , ja se tarkoittaa hiilimustan partikkelin "ulomman" pinnan alaa, mutta ennen kaikkia se mittaa kumiaktiivista pinta-alaa.

5

Verrattaessa hiilimustan tai silikan suorituskykyä silloitetusta kumista valmistetuissa tuotteissa, on tunnetun ominaispinta-alan ja suorituskyvyn suhteen vuoksi on hyödyllistä verrata täyteaineita, joiden ominaispinta-ala on sama. Samanlainen pinta-ala tässä ja seuraavassa tarkoittaa, että huokosettomien materiaalien BET-arvot tai STSA-arvot eroavat toisistaan enintään noin $10\text{--}20 \text{ m}^2/\text{g}$.

10

Hiilimusta ja silika muodostuvat primäärisistä partikkeleista. Nämä geometriset yksiköt, joita ei ole erillisessä muodossa, kasvavat liittymällä aggregaateiksi, jossa voimakkaat kemialliset sidokset aiheuttavat liittymällä kasvamisen. Lisäksi aggregaatit voivat ryhmittyä agglomeraateiksi, jolloin heikot voimat aiheuttavat useiden aggregaattien yhdistymisen agglomeraateiksi. Agglomeraatit voivat tuhoutua dispersiossa. Aggregaattien muodostumisen astetta kuvataan vanhentuneessa muodossa DBP-absorptiona tai nykyaikaisemmin öljyabsorptiona. Katso lisätietoja standardista ASTM D 2414. Öljyabsorptiolukuun viitataan myös lyhenteellä OAN. Suuri DBP- tai öljyabsorptioarvo kuvaa materiaalia, jonka aggregaatit ovat voimakkaasti haarautuneita. Hiilimustassa ennen kaikkea niin kutsuttu rakenne vaikuttaa suoraan sen vahvistusvaikutukseen.

15

20

Hiilimustan tai silikan suorituskyky kumikäyttökohteissa määritetään yleensä mittaamalla kumiteknikalle ominaisia suureita. Kumitekniset suureet määrittävät kumiseoksen tiettyjä ominaisuuksia silloitetussa tilassa, kuten vulkanoituna. Tähän asti tässä asiakirjassa termiä "kumituotteet" on käytetty tarkoittamaan kumista valmistettuja valmiita tuotteita niiden silloittamisen ja vulkanoinnin jälkeen, vastaavasti. Esillä olevassa asiakirjassa näitä viimeisteltyjä kumituotteita kutsutaan myös kumiosiksi, valetuiksi tuotteiksi, elastomeerimateriaalista valmistetuiksi tuotteiksi tai kumituotteeksi. Eri käyttökohteisiin tarkoitettujen kumiosien laajasta määrästä saadaan monia erilaisia suureita, joilla kumituotteita voidaan kuvata. Käyttökohteesta riippuen suureen positiiviseksi arvioidut arvot saatetaan muussa tilanteessa käsittää negatiivisiksi. Yleisimmin käytettyjä kumitekniisiä ominaissuureita ovat tensiili lujuus (ASTM D 412, DIN 53504), repeytymislujuus (DIN 53455) ja rasitusarvot 50 %, 100 %, 200 % ja 300 %:n rasituksessa (DIN 53504), joita jäljempänä kutsutaan nimellä kimmokerroin 50 %, kimmokerroin 100 %, kimmokerroin 200 % ja kimmokerroin 300 %, vastaavasti. Lisäksi esimerkiksi kovuus (ASTM D 2240) voi olla merkittävä. Näiden suureiden korkeat arvot, mutta ei liian korkeat, katsotaan hyviksi.

25

30

35

Erästä muuta kumiteknikan ominaisarvoa, tan delta -häviötekijää, käytetään elastomeerimateriaalin häviökertoimen E'' ja varastokertoimen E' osamääränä. Tan delta -arvo korkeissa lämpötiloissa, erityisesti tan delta 60 °C:n lämpötilassa, ja tan delta alhaisissa lämpötiloissa, erityisesti tan delta 0 °C:n lämpötilassa erotetaan toisistaan. Tan delta 60 °C:n lämpötilassa viittaa renkaan vierimisvastukseen, kun taas tan delta -arvoa 0 °C:n lämpötilassa käytetään renkaan märkäpidon arviointiin. 60 °C:n lämpötilassa alhaiset tan delta -arvot ovat tässä yhteydessä edullisia, ja 0 °C:n lämpötilassa korkeat tan delta -arvot ovat edullisia. Tan delta -arvot määritetään dynaamisen mekaanisen analyysin yhteydessä (*lämpötilapyyhkäisy*).

Tässä kuvatussa tapauksessa dynaaminen mekaaninen analyysi (DMA) tehdään särmiön muotoisilla valukappaleilla, joiden mitat Eplexor 150N Dynamic Mechanical Thermal Spectrometer -laitteen lämpötilavaihteluille ovat 2 x 10 x 35 mm.

Käsittelemätön silika on täyteaine, jossa on varautuneita funktionaalisia ryhmiä, jotka voivat häiritä silloittuneissa järjestelmissä silloittumista. Esimerkiksi rikin silloittuminen voi perustua täyteaineen pinnan varautuneiden funktionaalisten ryhmien vulkanointiaineiden adsorptioon. Lisäksi esimerkiksi polymeerin ja täyteaineen erilaiset pintaenergiat voivat estää täyteaineen hyvän dispersion polymeeriin, ja kun seos lämmitetään uudelleen (esimerkiksi vulkanoinnin aikana), voi aiheutua täyteainepartikkelien haitallista uudelleen agglomeroitumista (niin kutsuttua täyteaineen flokkuloitumista). Tämä on reagenttien silikaan lisäämisen aloituskohta. Yksinkertaisimmassa tapauksessa silikan varautuneet ryhmät reagoivat sopivien perusyhdisteiden kanssa, jolloin nämä ryhmät deaktivoituvat tai peittyvät. Tällöin kaikki silika sellaisenaan aktivoituu toiminnassaan vahvistavana täyteaineena, siis silikan pintakemia mukautetaan polymeerin pintakemiaan tämän aktivoinnin tai peittämisen vuoksi. Katso myös: Fritz Röthmeier, Franz Sommer, 3rd edition, Carl Hanser Verlag München 2013, sivut 301–302.

Kumiteknisten ominaisuuksien parantamiseksi silikaa käytetään yleensä yhdistävien reagenttien kanssa. Yhdistävät reagentit ovat bifunktionaalisia yhdisteitä, jotka sitoutuvat toisaalta silikaan, toisaalta kumiin ja voivat siten tuottaa silikan ja kumin välisen yhteyden. Tämä on erityisen tärkeää, sillä silika ja kumi ovat sinänsä kemiallisesti keskenään yhteensopimattomia. Tyypillinen kumissa olevan silikan kanssa käytettävä yhdistävä reagentti on bis(trietoksi-propylsilyyli)tetrasulfidi.

Muovikäyttökohteissa käytetään adheesion edistäjiä, jotka tuottavat vastaavasti liitoksen polymeerin ja lisäkomponentin välille, joka lisäkomponentti voi olla toinen polymeeri tai

täyteaine. Esillä olevassa asiakirjassa yhdistävällä reagentilla tarkoitetaan myös adheesion edistäjää.

Jauheiden ominaisuuksien alalla myös raekoko tai raekoon jakauma ilmoitetaan usein.

- 5 Yleensä se määritetään laserdiffraktion tai sihtianalyysin avulla. Yleensä se ilmoitetaan tietyllä tavalla geometrisesti laajentuneiden partikkelien prosentuaalisena osuutena partikkelien kokonaismäärästä joko partikkelien lukumäärästä (Q0-jakauma) tai tilavuudesta (Q3-jakauma). Yleensä käytettävä yksikkö on μm . Raekoko tarkoittaa konkreettisissa olosuhteissa erillisessä muodossa olevien partikkelien kokoa. Se vaihtelee dispersiön väliaineen ja
10 dispersiön laadun mukaan. Raekoko ei erottele esimerkiksi vieraiden aineiden makroskooppisen kertymisen seurauksena syntyneitä partikkeleita, riittämättömän dispersiovaikutuksen vuoksi aiheutunutta mikroskooppista agglomeraatiota tai erillisten aggregaattien tai ensisijaisten partikkelien muodossa olevia partikkeleita toisistaan. Se ilmaisee ulkopinnan rajaaman kappaleen laajentumisen, vaikka kappale muodostuisi useista
15 yhdistetyistä osista. Materiaalin jakautuminen voidaan laskea tilavuuden jakautumisesta materiaalin tiheyden (raakatiheys) avulla.

Täyteaineet voivat olla morfologialtaan kuitumaisia, lautasmaisia tai pallomaisia. Lisämääritteenä voidaan käyttää pituuden suhdetta halkaisijaan. Tätä varten määritetään
20 laajenemiset tilassa eri suuntiin esimerkiksi elektronimikroskooppimittausten (TEM, REM) avulla. Usein viitataan myös sivusuhteeseen, joka tarkoittaa suurimman ja pienimmän laajenemisen osamäärää. Se voidaan ilmaista muodossa $x:y$ ja lasketun osamäärän muodossa. Lasketussa osamäärässä pallon sivusuhteeksi olisi siis 1, ellipsoidirakenteiden sivusuhteeksi olisi noin 1,5–2 ja kuitumaisten rakenteiden yli 10.

25 Tavanomaista hiilimustaa, joka tuotetaan fossiilista alkuperää olevista raaka-aineista, kuten hiilitervasta, maakaasusta tai öljystä, kutsutaan jäljempänä klassiseksi hiilimustaksi. Siitä poiketen uusiutuvista raaka-aineista valmistettua hiilimustaa kutsutaan biogeeniseksi hiilimustaksi.

30 Erityisesti alkuperältään fossiiliset raaka-aineet ovat kaikki raakaöljystä valmistettuja aineita, kuten tisleitä, tislauksen sivutuotteita tai krakkausprosesseissa käsiteltyjä raakaöljyn komponentteja. Vastaavasti fossiiliset raaka-aineet käsittävät tislauksen, koksauksen tai ligniini, kovan hiilen tai antrasiitin nesteyttämisen aikana tuotettuja tuotteita. Myös maakaasu on fossiilinen raaka-aine. Kaikkien fossiilisten hiilen lähteiden ^{14}C -pitoisuus on uusiutuvien
35 raaka-aineiden pitoisuutta pienempi, sillä ne eivät enää osallistu isotooppien jatkuvaan vaihtoon.

Kaikki uusiutuvat raaka-aineet taas ovat suoraan kasvien tai eläinten käytöstä johdettuja. Hiilimustan tuotantoprosessia kyseessä ollessa nämä voivat olla pääasiallisesti kasviöljyjä tai eläinrasvoja. Laajemmassa mielessä ja siten tämän asiakirjan mukaisesti tämä käsittää kaiken biomassan.

5

Biomassaan sisältyvät kaikki orgaaniset aineet, joita voidaan saada kasvien tai eläinten käyttämisestä tai tällaisen käytön jätevirroista, mukaan lukien niistä tuotetut tai erotetut sekundääriset tuotteet ja jätteet. Tyypillisiä biomassan lähteitä ovat, niihin rajoittumatta, puu, olki, sokeri, tärkkelys, kasviöljy, lehdet, kuoret, bagassi, tyhjät hedelmäkimpot, fermentoinnin sivutuotteet, vihreät leikkuujätteet tai orgaaninen kotitalousjäte. Yleensä biomassaksi määritetään orgaaninen materiaali, jonka uusiutumisaika on lyhyempi kuin turpeen. Erityisesti tämä käsittää teollisesta kasvien käsittelystä peräisin olevat jätteet. Esimerkiksi selluteollisuudessa käsitellään suuria määriä puuta, josta syntyy ligniinipitoisia jätteitä, kuten mustalipeää. Kaikkien biomassojen ¹⁴C-pitoisuus on fossiilisten raaka-aineiden pitoisuutta suurempi, sillä ne osallistuvat isotooppien jatkuvaan vaihtoon.

10

15

Eräs biomassatyyppi on ligniini, jota syntyy eräissä puunkäsittelyn prosesseissa. Ligniini on luontaisesti esiintyvä polymeeri, jota voidaan primäärisesti johtaa sen perusosista kumaryyli-, koniferyyli- ja sinappylialkoholista. Puunkäsittelyprosessista riippuen sitä saadaan suuria määriä KRAFT-ligniininä, yleensä mustalipeään liuenneena, hydrolyysiligniininä tai ligniinisulfonaattina. Vastaavien käsittelyprosessien pH-arvosta riippuen ligniinille tyypillisten hydroksyyli-ryhmien vetyatomit voidaan korvata suhteellisesti metallikationeilla. Tarkasti puhuen ligniinisulfonaatti on ligniinin kemiallinen johdannainen, sillä siihen on käsittelyn aikana lisätty sulfonaattiryhmiä.

20

25

HTC on hydrotermistä karbonointia tarkoittava lyhenne. Se tarkoittaa aineen käsittelemistä vesifaasissa painetiivistetyissä olosuhteissa ja korkeassa lämpötilassa. Korkean paineen vuoksi reaktiot on mahdollista toteuttaa nestemäisessä vedessä, jonka lämpötila on yli 100 °C, siis korkeampi kuin veden kiehumispiste normaalissa paineessa.

30

Tekniikan tason mukaan vahvistavia täyteaineita käytetään pääasiassa kumituotteiden kumitekniisten ominaisuuksien parantamiseen. Hiilimusta ja silika kuuluvat kumikäyttökohteissa yleisimpiin nykyisin käytettäviin täyteaineisiin. Hiilimustaa tuotetaan lähes yksinomaan fossiilisista raaka-aineista. Koska esillä olevan keksinnön mukainen tuote on hiukkasmainen hiilimateriaali, jota voidaan käyttää esimerkiksi täyteaineena ja joka tuotetaan uusiutuvista raaka-aineista, fossiilisista raaka-aineista tuotettu klassinen hiilimusta ei kuulu

35

tekniikan tasoon. Silika on täyteaine, jota tuotetaan epäorgaanisista piiyhdisteistä. Näin ollen silikatkaan eivät kuulu tekniikan tasoon.

Uusiutuvista raaka-aineista saatavat vaihtoehtoiset täyteaineet ovat tutkimuksen kohteina.

- 5 Useimmat näistä tutkimuksista kohdistuvat pääasiassa hiilimustan ominaisuuksien toistamiseen mahdollisimman hyvin jalostamalla uusiutuvia raaka-aineita. Tämä liittyy yleensä hiilipitoisuuteen, joka säädetään yleensä yli 90 prosentiksi, mutta myös grafiittihiilen osuuteen. Näin tuotettuja materiaaleja kutsutaan siis biopohjaisiksi hiilimustiksi. Pääasiallinen rinnakkainen tavoite on tuottaa uusiutuvista materiaaleista täyteaine, joka voi korvata klassiset
- 10 hiilimustat ainakin osittain. Lisäksi kehitystyön tavoitteena on kyetä käyttämään uusiutuvia raaka-aineita suoraan täyteaineina, mahdollisesti puhdistuksen, fraktioinnin tai hienonnuksen jälkeen.

- 15 Julkaisusta WO 2010/043562 A1 tunnetaan esimerkiksi, että hiilimustaa voidaan tuottaa uusiutuvista raaka-aineista. Kuvatulla hiilimustalla sanotaan erityisesti kokojakaumaltaan pienempänä täyteaineena olevan ennen kaikkea kumikäyttökohteisiin sopiva kimmokerroin. Perusominaisuuksiltaan julkaisussa WO 2010/043562 A1 kuvatut hiilimustat ovat klassisten N220- ja N375-hiilimustien alueella. Julkaisussa kuvattu hiilimusta tuotetaan klassisessa uuniprosessissa, jossa esipolttokammiossa käytetään maakaasua, ja fossiilista hiiltä
- 20 vapautuu. Tuotetun hiilimustan rikki-pitoisuus on enintään 2,5 %, haihtuvien komponenttien pitoisuus standardin DIN 53552 mukaisesti enintään 2,5 %, joten sen hiilipitoisuus on vähintään 95 %.

- 25 Julkaisussa WO 2014/096544 A1 kuvataan hiilituote, joka muodostuu pinta-alaltaan yli 500 m²/g olevista huokoisista hiilipartikkeleista, joiden huokosten keskimääräinen tilavuus on alle 1 ml/g ja joka taas koostuu primäärisistä partikkeleista, kuten aggregaateista, joiden partikkelikoko on alle 250 nm. Hiilituote tuotetaan karbonoimalla hydrotermisesti biomateriaalia, jossa on yli hiiltä yli 40 % kuivapainosta. Lähtöaineita ovat ligniini, tanniini ja betuliini, hydrolyysiligniini, paperinvalmistuksen tuotteet, levyt, biopolttoaine tai
- 30 panimotuotteet. Esimerkeissä kuvattujen tuotteiden hiilipitoisuus on 77,31–86,44 %. Esimerkeissä kuvattu materiaalin voimakas karbonointi tarkoittaa, että muita alkuaineita, erityisesti happea ja vetyä, ei saa olla. Tästä aiheutuva väistämätön haitta on, että materiaalin pintakemia vähenee, pinnalla on siis vähemmän funktionaalisia ryhmiä. Pinnan ryhmien pienempi määrä vaikuttaa haitallisesti polymeeriin sitoutumisen mahdollisiin mekanismeihin.

On myös tunnettua käyttää ligniinin tai ligniinijohdannaisten kaltaisia uusiutuvia raaka-aineita kumiseoksissa sekä yhdistävien reagenttien kanssa että ilman niitä kumitekniisin ominaisuuksiin silloitetussa tilassa vaikuttamiseksi.

- 5 Esimerkiksi julkaisussa DE 10 2008 050 966 A1 kuvataan kumiseos, joka sisältää ligniinijohdannaista, erityisemmin ligniinisulfonaattihapon johdannaista ligniinisulfonaattihapon emäs- tai emäksisten maa-alkuaineiden suoloihin asti. Tätä ligniinisulfonaattihapon johdannaista sisältävä kumiseos voi lisäksi sisältää hiilimustaa tai piimaata. Hakemus kohdistuu myös edellä mainitusta kumiseoksesta valmistettuun renkaaseen. Kuten julkaisussa
- 10 DE 10 2008 050 966 A1 kuvatuista esimerkeistä ilmenee, ei ole edullista käyttää ligniinijohdannaisia aina 40 phr -hiilimustan tai 80 phr piimaan/5 phr hiilimustan lisäksi. Kyseisessä asiakirjassa silikasta käytetään nimeä piimaa. Näin ollen saavutetaan ainoastaan tyypillisesti kumitekniisten ominaisuuksien parannus yhdessä klassisten täyteaineiden kanssa.
- 15 Käytettäessä kumiseoksissa uusiutuvia raaka-aineita yhdistävien reagenttien kanssa, viitataan erityisesti asiantuntemukseen silikan käytössä.

Silikasta tiedetään, että rikillä silloitetuissa järjestelmissä täyteaineet, joissa on varautuneita funktionaalisia ryhmiä, kuten käsittelemätön silika, häiritsevät silloittumista. Samalla tiedetään,

20 että tätä häiriötä voidaan vähentää lisäämällä sopivia reagentteja, kuten amiineja tai glykoleita. Funktionaaliset ryhmät estetään tai peitetään. Katso myös: Fritz Röthmeier, Franz Sommer, 3rd edition, Carl Hanser Verlag München 2013, sivut 301–302.

Silikalla vahvistamisesta taas tiedetään, että silikan vaikutusta voidaan huomattavasti tehostaa

25 yhdistävillä reagenteilla. Siihen käytetään esimerkiksi funktionaalisia alkoksisilaaneja, jotka toisaalta sitovat silikan alkoksisilaaniryhmään muodostamalla Si-O-Si-sidoksen ja myöhemmin sitoutuvat kumipolymeeriin vulkanoinnin aikana lisätoiminnolla, mahdollisesti lisätyn rikin osallistuessa. Silika ja silikaatit kuuluvat sopiviin kirkkaisiin vahvistaviin täyteaineisiin. Kun silikaa käsitellään silaaneilla, mekaaniset ominaisuudet ja käsittelyominaisuudet paranevat

30 huomattavasti (Katso Fritz Röthmeier, Franz Sommer: Kautschuktechnologie, 3rd edition, Carl Hanser Verlag München 2013, sivut 112–113, luku 2.5.4.3 Fillers).

Vastaavasti tunnetaan silaanien käyttö täyteaineina käytettävien uusiutuvien raaka-aineiden yhdistävinä reagenttina.

35

Julkaisussa EP 2 223 928 A1 kuvataan funktionalisoitu ligniini, jossa ligniinin sisältämät ryhmät reagoivat funktionalisoivien aineiden kanssa, ja nämä reagentit voivat olla anhydridejä,

estereitä ja silaaneja. Lisäksi kuvataan kumiseos, joka sisältää täyteaineena funktionalisoitua ligniiniä, mahdollisesti klassisen hiilimustan tai silikan kanssa sekoitettuna, ja valinnaisesti yhdistävää reagenttia funktionalisoidulle ligniinille tai silikalle.

- 5 On myös tunnettua tuottaa hienojakoista materiaalia (joka olisi käyttökelpoista täyteaineena) hydrotermisellä karbonoinnilla (HTC).

Esimerkin vuoksi viitataan myös julkaisuun WO 2014/122163 A1, jossa kuvataan menetelmä hiilirikastetun biomassamateriaalin tuottamiseksi, tuotettu biomassa ja sen käyttö. Syötettävä
 10 lignoselluloosamateriaali käsitellään korkeassa lämpötilassa, edullisesti enintään 120–130 °C osittain hapettavissa olosuhteissa, siis siten, että happea on alle stökiometrinen määrä, edullisesti 0,15–0,45 mol/kg kuivaa lignoselluloosamateriaalia, ja reaktorin avaamisen jälkeen kiintoaineet erotetaan valinnaisesti reaktioseoksesta. Syötettävän materiaalin kosteuspitoisuus on 10–70 % ja koko 0,2–100 mm. Käytettävä paine on 1–100 bar
 15 (absoluuttinen). Reaktioajaksi on ilmoitettu 2–500 minuuttia. Vettä tai höyryä käytetään edullisesti 0,1–1 kg lignoselluloosan kiloa kohti. Hiilikonsentraatio suurenee 8–25 %. Tuotettu materiaali sisältää enintään 45–60 % hiiltä, ja sen lisäksi 5–8 % vetyä ja 35–50 % happea. Käytössä kuvataan ainoastaan polttaminen, erityisesti jauhattuna pölypoltossa.

20 Lisäksi tunnetaan menetelmä raekokonsa jakaumalta määritetyn karbonoidun ligniinin tuottamiseksi ligniinipitoisesta nesteestä, jossa ligniinipitoinen neste käsitellään hydrotermisellä karbonoinnilla, jolloin ligniini siirtyy karbonoituun ligniiniin ja karbonoitu ligniini erotetaan karbonoitua ligniiniä sisältävästä nesteestä, joka ligniinipitoinen neste käsitellään hydrotermisessä karbonoinnissa noin 150–280 °C:n lämpötila-alueella, ja karbonoidun ligniinin
 25 raekoon jakautumaa säädetään mukauttamalla H⁺-ionin konsentraatiota ligniinipitoisessa nesteessä ennen hydrotermistä karbonointia tai sen aikana. Näin ollen on siis tunnettua, että H⁺-ionien konsentraatiota säätämällä voidaan vaikuttaa tuotetun tuotteen raekoon jakaumaan, siis agglomeraattien kokoon.

30 Esillä olevan keksinnön tavoite on tuottaa uusiutuvista raaka-aineista hiukkasmainen hiilimateriaali, jota voidaan käyttää esimerkiksi täyteaineena, joka esimerkiksi kumiseoksissa niiden silloituksen jälkeen käytettäessä tuottaa kumitekniset ominaisuudet vastaavat suorituskyyvyltään BET-/STSA-pinta-alaltaan samanlaisen klassisen mustahiilen suorituskyykyä. Lisäksi kuvataan energian ja adjuvanttien käytön osalta tehokas menetelmä,
 35 jonka avulla keksinnön mukainen materiaali voidaan tuottaa.

Edellä mainittu tavoite saavutetaan suojavaatimuksen 1 mukaisella hiukkasmaisella hiilimateriaalilla.

5 Vastaavasti keksintö tuottaa hiukkasmaisen hiilimateriaalin, jota voidaan tuottaa uusiutuvista raaka-aineista, erityisesti ligniiniä sisältävistä biomassoista ja jolla on seuraavat ominaisuudet:

- ^{14}C -pitoisuus, joka vastaa uusiutuvia raaka-aineita, on edullisesti yli 0,20 Bg/g hiiltä, erityisesti yli 0,23 Bg/g hiiltä, edullisesti kuitenkin alle 0,45 Bg/g hiiltä;
- tuhkattoman kuiva-aineen hiilipitoisuus välillä 60–80 paino-%;
- 10 - STSA-pinta-ala vähintään 5 m²/g ja enintään 200 m²/g; ja
- öljynabsorptioluku (OAN) välillä 50 ml/100 g – 150 ml/100 g.

Kuten edellä on kuvattu, ligniiniä sisältävää biomassaa ja tässä erityisesti ligniiniä sisältävää biomassaa, jonka Klason-ligniinipitoisuus on yli 80 %, käytetään edullisesti uusiutuvana raaka-aineena (ligniinipitoisuuden määrittämiseen käytetään Klason-menetelmää, jossa polysakkaridit hajotetaan kaksivaiheisessa hydrolyysissä ja jäljelle jäävä ligniinijäämä punnitaan Klason-ligniininä). Ligniiniä saadaan puupohjaisten biomassojen fraktiointiprosessien sivutuotteena. Fraktiointiprosessien aikana ligniini tyypillisesti liukenee, jonka jälkeen se erotetaan puupohjaisen biomassan liukenemattomista komponenteista (esimerkiksi KRAFT-prosessi) tai puupohjainen biomassa depolymerisoidaan siten, että ligniini jää pääasiassa kiinteäksi (esimerkiksi hydrolyysiprosessi). Fraktiointiprosessista riippuen ligniini esiintyy vastaavasti joko liuenneena ligniinin sisältävään nesteeseen, kuten mustalipeään, tai nesteessä, josta poistetaan vesi mekaanisesti. Kun ligniini esiintyy liuenneena ligniinin sisältävään nesteeseen, ligniini voidaan saostaa nesteestä esimerkiksi käyttämällä happoja tai happamasti vaikuttavia kaasuja, ja se voidaan hankkia kiintoaineena, josta vesi poistetaan mekaanisesti (katso esimerkiksi LignoBoost-prosessi).

Uusiutuvia raaka-aineita vastaava ^{14}C -pitoisuus on esillä olevan keksinnön hiukkasmaisen hiilimateriaalin fossiilisiin raaka-aineisiin perustuvasta klassisesta hiilimustasta erottava piirre, ja materiaalia voidaan käyttää esimerkiksi elastomeerien, kestopuuvien tai kertamuovien täyteaineena. Esillä olevassa tapauksessa hiukkasmateriaalin ^{14}C -pitoisuus on edullisesti yli 0,20 Bg/g hiiltä, erityisesti yli 0,23 Bg/g hiiltä, edullisesti kuitenkin alle 0,45 Bg/g hiiltä.

Vuonna 1950, siis ihmiskunnan laajojen ydinkokeiden alan aikaan, kasvaneen biomassan ^{14}C -pitoisuus oli noin 0,226 Bg/g hiiltä. Ydinasekokeiden aikana pitoisuus kasvoi aina arvoon 0,42 Bg/g hiiltä asti, ja nykyisin se on jälleen palaamassa lähes alkuperäiselle tasolle. Vuonna 2009 mitattiin 0,238 Bq/g hiiltä. Hiilimateriaalin keksinnön mukaisesti rajoittamiseksi toisin kuin

materiaaleissa, joiden ^{14}C -pitoisuus on keinotekoisesti suurentunut, keksinnön mukaisen hiilimateriaalin ^{14}C -pitoisuus on siis enintään 0,45 Bq/g hiiltä.

5 Tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva 60–80 paino-%:n hiilipitoisuus, edullisesti yli 65 paino-% ja alle 75 paino-%, edullisemmin yli 68 paino-% ja alle 74 paino-%, sen lisäksi edullisesti yli 70 paino-% ja alle 73 paino-% (hiilipitoisuus standardin DIN 51732 mukaisen alkuaineanalyysin mukaan; tuhkapitoisuus standardin DIN 51719 mukaan 815 °C:n lämpötilassa) erottaa esillä olevan keksinnön mukaisen täyteaineena käytettävän hiukkasmaisen hiilimateriaalin suoraan täyteaineena käytettävistä uusiutuvista raaka-aineista, 10 kuten sahajauhosta, jonka hiilipitoisuus on tyypillisesti alhaisempi. Lisäksi tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva 60–80 paino-%:n hiilipitoisuus erottaa esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin esimerkiksi fraktioimalla, uuttamalla, tislamalla tai kiteyttämällä tuotetuista uusiutuvista raaka-aineista tuotetuista tuotteista, kuten sokerista, tärkkelyksestä, selluloosasta jne., joiden tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva hiilipitoisuus on tyypillisesti 15 pienempi, 40–50 paino-%. Lisäksi edullisessa suoritusmuodossaan esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmainen hiilimateriaali eroaa KRAFT-prosessissa erotetusta ligniinistä, jonka tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva hiilipitoisuus on 65 paino-%.

20 Tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva 60–80 paino-%:n hiilipitoisuus erottaa esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin klassisesta hiilimustasta, joka on tuotettu tavallisessa hiilimustan tuotantoprosesseissa tai *biopohjaisen* hiilimustan varianteista, jotka on tuotettu sekä tavallisilla hiilimustan tuotantomenetelmillä että esimerkiksi pyrolyysin, osittaisen hapettamisen, karbonoinnin tai vastaavien menetelmien avulla, joiden tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva hiilipitoisuus on tyypillisesti noin 95 % tai enemmän. Myös erittäin 25 hapettuneiden hiilimustien, joiden haihtuvien komponenttien pitoisuus 950 °C:n lämpötilassa standardin DIN 53552 mukaisesti on 20 % ja lisäksi rikkiä pitoisuus on 2,5 % tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva hiilipitoisuus on yli 88 %.

30 Esillä olevan keksinnön mukaisen tuotteen hiilimustaan verrattuna alhaisen hiilipitoisuuden ero on, että uusiutuvista raaka-aineista peräisin oleva pintafunktionaalisuus säilyy, ja sitä voidaan käyttää käyttökohteessa esimerkiksi yhdistävien reagenttien avulla.

35 Vähintään 5 m²/g:n ja enintään 200 m²/g:n, edullisesti 8–100 m²/g:n STSA-pinta-ala edelleen erottaa esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin huokosettomasta ligniinistä tai hydrotermisessä karbonoinnissa tuotetusta huokosettomasta hiukkasmaterialista, jonka BET-pinta-ala on yleensä alle 2 m²/g, jolloin STSA-pinta-ala, jota ei yleensä mitata, on luonnollisesti hieman tätä arvoa pienempi.

Lisäksi esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaali eroaa siten uusiutuvista raaka-aineista valmistetuista suuren huokoisuutensa vuoksi BET-ominaispinta-alaltaan suurista hiukkasmateriaaleista, kuten pyrolyysihiilet, osittaisessa hapettamisessa tuotetut hiilet, hydrotermisessä karbonoinnissa tuotetut hiilet ja aktiivihielet siinä, että esillä olevan keksinnön mukainen materiaali ei pääasiallisesti ole huokoista ha erittäin hienojakoista, joka vaikuttaa STSA-pinta-alaan.

Erään esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alan arvot ovat 10–80 m²/g, edullisesti 12–70 m²/g, edullisemmin 15–70 m²/g, erityisesti 20–70 m²/g.

Edullisesti esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin BET-pinta-ala eroaa STSA-pinta-alasta enintään 20 %, edullisesti enintään 15 %, edullisemmin enintään 10 %. Edullisesti hiukkasmaisen hiilimateriaalin huokosen tilavuus on < 0,1 cm³/g, edullisemmin < 0,01 cm³/g, erityisen edullisesti < 0,005 cm³/g. Näin ollen esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmaisen hiilimateriaali eroaa esimerkiksi jauhetun biogeenisen aktiivihiihijauheen kaltaisesta hienojakoisesta huokoisesta materiaalista, jonka BET-pinta-ala on yleensä yli 500 m²/g ja jonka STSA-pinta-ala voi olla enintään 10 m²/g.

Ligniiniin ja HTC-hiiliin verrattuna suuren STSA-pinta-alan etu on tuotteen erityinen hienous, joka tuottaa suuren vuorovaikutusasteen esillä olevan keksinnön mukaisen tuotteen ja esimerkiksi polymeerien välille. Esillä olevan keksinnön mukaisen tuotteen lähes olematon huokoisuus on edullista verrattuna huokoisten hiilimateriaalien käyttämiseen siksi, että lisäaineiden ja silloituskemikaalien teho ei heikkene siksi, että ne tunkeutuvat huokosiin.

Edullisesti hiukkasmaisen hiilimateriaalin primääristen partikkelien keskimääräinen koko on kuitenkin vähintään yli 8 nm, edullisesti yli 10 nm, edullisemmin yli 15 nm.

Edullisesti hiukkasmaisen hiilimateriaalin primääristen partikkelien koko jakauma on heterogeeninen. Pienimmän partikkelifraktion koko on vastaavasti yli 8 nm, edullisesti yli 10 nm, edullisemmin yli 15 nm aina 250 nm:n kokoon asti. Suuremman partikkelifraktion koko on yli 250 nm.

Edullisesti primääriset partikkelit kasvavat liittymällä yhteen ja muodostavat aggregaatteja, jolloin primääristen partikkelien koko eroaa aggregaattien koosta. Tällöin primääristen partikkelien koko on edullisesti alle 250 nm. Tässä edullisessa tapauksessa primääriset partikkelit ovat pienempiä kuin aggregaatit, edullisesti vähintään kaksi kertaa pienempiä,

edullisemmin vähintään neljä kertaa pienempiä. Selkeyden vuoksi on lisättävä, että myös tässä edullisessa suoritusmuodossa primääriset partikkelit voivat esiintyä yksitellen, jolloin niitä voi teoreettisesti pitää aggregaatteina. Tässä edullisessa suoritusmuodossa näin kuitenkin on ainoastaan harvoin, edullisesti alle 25 %, edullisemmin alle 20 %, erityisen edullisesti alle 15 %. Tämä koskee erityisesti primäärisiä partikkeleita, joiden koko on yli 250 nm.

Koska primääristen partikkelien ja aggregaattien koko ei ole lainkaan tai riittävästi käytettävissä raekoon mittausta varten, esimerkiksi laserdiffraktion tai sihtianalyysin avulla, voidaan kokojen määrittämiseen käyttää esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskooppia.

Välillä 50 ml/100 g –150 ml/100 g oleva öljynabsorptioluku (OAN) erottaa esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmaisen hiilimateriaalin esimerkiksi jauhamalla tai höyryräjäyttämällä pulverisoiduista hiilimateriaaleista, joiden OAN-arvot ovat suurempia puuttuvien aggregaattien tai jauhamisprosessissa tuhoutuneiden aggregaattien vuoksi.

Esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin erään toisen variantin OAN-arvo on 65–150 ml/100 g, edullisemmin 70–130 ml/100 g, vielä edullisemmin 75–130 ml/100 g, erityisen edullisesti 80–120 ml/100 g. OAN-absorptio määritetään standardin ASTM D 2414-00 mukaisesti.

Suuren öljynabsorptioluvun etu verrattuna hiilituotteisiin, joiden öljynabsorptioluku on pienempi, on se, että siinä on aggregaatteja, jotka vaikuttavat edullisesti esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin ja esimerkiksi polymeerien väliseen vuorovaikutukseen.

Eräässä variantissa esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin vesipitoisuus on alle 5 paino-%, edullisesti alle 3 paino-%, edullisemmin alle 2 paino-%. Esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin vähäinen vesipitoisuus tai kuiva tila helpottaa sen sisällyttämistä polymeereihin, esimerkiksi täyteaineena, sillä höyrykuplia ei muodostu korkeissa lämpötiloissa. Lisäksi hiilimateriaalin suurempi kosteus häiritsee yhdistävien reagenttien käyttöä.

Eräässä toisessa suoritusmuodossa hiukkasmaisen hiilimateriaalin ja tislattun veden 15-prosenttisen suspension sähkönjohtavuus on alle 5 mS/cm, edullisesti alle 3 mS/cm ja erityisen edullisesti alle 2 mS/cm. Sähkönjohtavuus (määritettynä PCE-PHD1-mittalaitteen mittauskärjen johtavuutena 20–25 °C:n lämpötilassa) toimii tässä yhteydessä ionipitoisuuden tai ionikonsentraation mittarina, erityisesti Na⁺-, Ca²⁺-, SO₄²⁻-, CO₃²⁻-, S²⁻- ja Hs--ioninen-ionit

käsittävään ryhmään kuuluvien ionien. Alhaisen johtavuuden etu on vesiliukoisten ionien vähäinen määrä, joka saattaa erottua esillä olevan keksinnön mukaisesta tuotteesta myös esimerkiksi polymeereissä käytettynä.

- 5 Lisäksi hiilimateriaalin suoritustavan ja tislattun veden 15-prosenttisen suspension pH-arvo on > 6 , edullisesti > 7 , edullisemmin > 8 . Edullisesti hiukkasmaisen hiilimateriaalin ja tislattun veden 15-prosenttisen suspension pH-arvo on alle 10, edullisemmin alle 9. Esillä olevan keksinnön mukaisen tuotteen neutraalin tai hiukan emäksisen pH-arvon etuna on esimerkiksi sen hyvä yhteensopivuus polymeeriseoksen muiden komponenttien kanssa.

10 Edullisesti esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin D/G-signaalien suhde Raman-spektrissä on 0,20–0,90, edullisesti 0,40–0,75, edullisemmin 0,45–0,70 grafiittisen hiilipitoisuuden ilmaisuna.

- 15 Raman-spektrin D-kaistan ja G-kaistan pinta-alan D/G-suhdetta voidaan käyttää materiaalin grafiittisen hiilipitoisuuden mittarina. D-kaista (*disorder-kaista*) on noin $1\,300\text{--}1\,360\text{ cm}^{-1}$, ja G-kaista (*graphite-kaista*) on noin $1\,580\text{--}1\,590\text{ cm}^{-1}$. D/G-pinta-alojen suhteen laskemiseksi lasketaan ensin Raman-spektrin integraalit D-kaistan ja G-kaistan ylitse, ja sitten viedään suhteeseen.

20 Ilmaistun D/G-suhteen etuna on, että joissakin käyttökohteissa materiaalia voi, sen sisältämän grafiittisen hiilen ansiosta käyttää kuin klassista hiilimustaa, ja lisäksi muitakin funktionaalisuuksia on käytettävissä sen sisältämän amorfisen hiilen ansiosta.

- 25 Eräässä toisessa suoritustavassa esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin liukenevuus emäksiseen liuokseen on vähäinen.

Edullisesti esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmaisen hiilimateriaali kestää emäksiä hyvin. Esillä olevassa tapauksessa hyvä emästen kestävyys tarkoittaa, että alle 40 %, edullisesti alle 30 %, erityisen edullisesti alle 15 %, erityisesti alle 10 % esillä olevan keksinnön mukaisesta hiukkasmaisesta hiilimateriaalista liukenee. Edullisesti menetelmä emäksien kestävyuden määrittämiseksi on seuraava:

- 30
- punnitaan kiinteänä, kuivana hiukkasmaisena hiilimateriaalina, joka on aiemmin pesty kaksi kertaa painoltaan viisi kertaa suuremmalla tislattun veden määrällä;
 - 35 - muodostetaan suspensio tislattuun veteen siten, että kuiva-ainepitoisuus on noin 5 %;
 - suurennetaan tislattun veden pH-arvo noin arvoon 9 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta;

- nostetaan pH-säädetyin esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin ja tislattun veden suspension lämpötilaa noin 80 °C:n lämpötilaan;
 - sekoitetaan kahden tunnin ajan yllä kuvatuissa olosuhteissa;
 - kun suspensio on jäähdytetty huoneenlämpöön, toistetaan prosessi pH-arvon säätövaiheesta alkaen, kunnes pH-arvo on jälleen noin 9 suspension huoneenlämpöön jäähdyttämisen jälkeen;
 - sentrifugoidaan suspensiota 15 minuuttia nopeudella 9 000 kierrosta minuutissa;
 - erotellaan nestefaasi ja kuivataan jäljelle jäänyt kiinteä jäämä; ja
 - punnitaan kuivattu jäämä.
- 5
- 10 Emäksenkestävyyden prosentuaalinen arvo määritetään jakamalla punnitun jäämän kuivapaino aiemmin punnitun hiukasmaisen hiilimateriaalin kuivapainolla ja kertomalla tuloksen luvulla 100. Hiukasmaisen hiilimateriaalin liukenevuus prosentteina määritetään vähentämällä emäksenkestävyyden arvo luvusta 100.
- 15 Tällöin esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmainen hiilimateriaali eroaa ligniinistä siinä suhteessa, että sen emäksenkestävyys on parantunut huomattavasti. Tällöin etuna esimerkiksi käytettäessä täyteaineena kumi- tai muovituotteissa on se, että esillä olevan keksinnön mukaista hiilimateriaali ei huuhtoudu herkästi irti kumi- tai muovituotteesta sen joutuessa kosketuksiin veden kanssa.
- 20 Edullisesti esillä olevan keksinnön mukaisen hiukasmaisen hiilimateriaalin pintakemia on verrattavissa silikaan. Silikaan verrattavissa oleva pintakemia tarkoittaa, että esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin OH-ryhmien tiheys on suuri. Erityisesti esillä olevan keksinnön mukaisen tuhkatoman hiukasmaisen hiilimateriaalin happipitoisuus on 20–30
- 25 paino-%, edullisesti 20–25 paino-%.
- 30 Tällöin esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmainen hiilimateriaali eroaa esimerkiksi voimakkaalla karbonoinnilla (pyrolyysi, hapetus, hydroterminen karbonointi jne) uusiutuvista raaka-aineista tuotetusta hiilimustasta siinä suhteessa, että esillä olevan keksinnön mukaisen hiukasmaisen hiilimateriaalin tuottamiseen käytettävät uusiutuvat raaka-aineet eivät valtaosaltaan ole hajonneet lämpökäsittelyssä, vaan ne ovat edelleen käytettävissä polymeereihin tai yhdistäviin reagentteihin sitomista varten.
- 35 Edullisesti hiukasmaisen hiilimateriaalin kuiva-aineen tuhkapitoisuus on vähintään 1 paino-%, mutta alle 8 paino-%, edullisemmin vähintään 2 paino-% ja alle 6 paino-%, vielä

edullisemmin vähintään 3 paino-% ja alle 6 paino-%, erityisesti vähintään 4 paino-% ja alle 6 paino-% (tuhkapitoisuus standardin DIN 51719 mukaisesti 815 °C:n lämpötilassa).

5 Esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin edelleen kehitetyssä variantissa raekoon Q3-jakauman D90 (konkreettisessa muodossa erotettujen esiintyvien partikkelien koon mittana) on alle 30 µm, edullisesti alle 20 µm, edullisemmin alle 15 µm, vielä edullisemmin alle 10 µm, erityisesti alle 5 µm. Esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin edelleen kehitetyssä variantissa raekoon Q3-jakauman D99 on alle 30 µm, edullisesti alle 20 µm, edullisemmin alle 15 µm, vielä edullisemmin alle 10 µm, 10 erityisesti alle 5 µm. Esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin edelleen kehitetyssä variantissa raekoon Q3-jakauman D99 on yli 1 µm, edullisesti yli 2 µm.

Raekoon Q3-jakauman edellä mainittujen maksimiarvojen etu on, että erotetussa muodossa esiintyvien partikkelien enimmäiskoon johdosta esillä olevan keksinnön mukainen 15 hiukkasmaisen hiilimateriaali ei aiheuta esimerkiksi polymeereissä käytettäessä epäpuhtautta, joka voisi aiheuttaa esimerkiksi polymeerin ennen aikaisen puhkeamisen tai pintavikoja ekstruusion aikana.

Kun oletetaan, että materiaalin tiheys (raakatiheys) on 1 500 kg/m³, STSA-pinta-alan avulla 20 määritetty keskimääräinen pallon halkaisija on edullisesti vähintään kaksi kertaa, edullisesti vähintään kolme kertaa, erityisesti vähintään neljä kertaa, erityisesti vähintään kuusi kertaa niin pieni kuin erotetussa muodossa esiintyvän partikkelin raekoon Q3-jakaumalle mitattu keskimääräinen halkaisija (D50). Keskimääräinen pallon halkaisija lasketaan seuraavien kaavojen avulla:

25

1. STSA-pinta-ala = pallon pinta / (pallon tilavuus * materiaalin tiheys)
2. pallon pinta = PI * pallon keskimääräinen halkaisija ^2
3. pallon tilavuus = 1/6 * PI * pallon keskimääräinen halkaisija ^3

Kun 2. ja 3. asetetaan 1. kohtaan, saadaan seuraava suhde:

30

pallon keskimääräinen halkaisija = 6 / (STSA-pinta-ala * materiaalin tiheys)

Hiukkasmaisen hiilimateriaalin raekoon jakauma mitataan 10-prosenttisessa suspensiossa tislatussa vedessä laserdiffraktion avulla. Ennen raekoon jakauman mittausta tai sen aikana 35 mitattava näyte dispergoidaan ultraäänellä, kunnes on saavutettu useiden mittausten ajan vakaan pysyvä raekoon jakauma.

Esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-ala on pääasiassa riippumaton raekoon Q3-jakaumasta, ja se ilmentää primääristen partikkelien hienoutta.

5

Edullisessa suoritusmuodossa esillä olevan keksinnön mukaisella hiukkasmaisella hiilimateriaalilla on

- ^{14}C -pitoisuus, joka vastaa uusiutuvia raaka-aineita, on edullisesti yli 0,20 Bg/g hiiltä, erityisesti yli 0,23 Bg/g hiiltä, edullisesti kuitenkin alle 0,45 Bg/g hiiltä;
- tuhkattoman kuiva-aineen hiiliipitoisuus välillä 60–80 paino-%;
- STSA-pinta-ala vähintään 5 m²/g ja enintään 200 m²/g;
- öljynabsorptioluku (OAN) välillä 50 ml/100 g – 150 ml/100 g; ja
- raekoon Q3-jakauman D90 on alle 20 µm, edullisesti alle 15 µm.

10

Edullisesti esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin muoto vastaa pääasiassa klassisen hiilimustan muotoa. Esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin klassiseen hiilimustaan verrattavissa oleva muoto tuotetaan esimerkiksi siten, että hiukkasmainen hiilimateriaali

15

- käsittää vain vähän huokoisia primäärisiä partikkeleita,
- joista monet ovat kasvaneet yhteen ja muodostaneet aggregaatteja, ja
- ne ovat muodostaneet vähintään osittain agglomeraatteja.

20

Näin ollen esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmainen hiilimateriaali, jota voidaan käyttää esimerkiksi täyteaineena, eroaa siinä tekniikan tason mukaisista täyteaineista, joita tuotetaan esimerkiksi jauhamalla uusiutuvia raaka-aineita, että täyteaineella on selkeä rakenne, joka on verrattavissa klassisen hiilimustan rakenteeseen. Muoto voidaan määrittää esimerkiksi SEM-kuvien avulla.

25

Täytemateriaalina käyttökelpoisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin morfologia on edullisesti ei-kuitumainen, mikä tarkoittaa, että sivusuhte on alle 10, edullisesti alle 5.

30

Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa esillä olevan keksinnön mukaisella hiukkasmaisella hiilimateriaalilla on

35

- ^{14}C -pitoisuus, joka vastaa uusiutuvia raaka-aineita, edullisesti yli 0,20 Bg/g hiiltä, erityisesti yli 0,23 Bg/g hiiltä, edullisesti kuitenkin alle 0,45 Bg/g hiiltä;
- tuhkattomaan kuiva-aineeseen perustuva hiiliipitoisuus välillä 60–80 paino-%;
- STSA-pinta-ala vähintään 5 m²/g ja enintään 200 m²/g;

- OAN välillä 50 ml/100 g – 150 ml/100 g;
- silikaan verrattavissa oleva pintakemia; ja
- pääasiassa klassisen hiilimustan muotoa vastaava muoto.

5 Klassisen hiilimustan muodon ja silikan pintakemian ominaisuuksien edullinen yhdistelmä antaa tälle esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin edulliselle suoritusmuodolle samanlaisen potentiaalin täyteaineen ja polymeerin välisille vuorovaikutuksille kuin klassinen hiilimusta ja lisäksi se sallii tämän vuorovaikutuksen täydentämisen esimerkiksi yhdistävillä reagenteilla samanlaisella mekanismilla kuin silika.

10 Hiukkasmaista hiilimateriaalia voi käyttää esimerkiksi täyteaineena tai vahvistavana täyteaineena. Esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia voi käyttää esimerkiksi kumissa, kumiseoksissa tai muoveissa.

15 Toisen suoritusmuodon muodostavat polymeeriseokset, joille on tunnusmerkillistä se, että ne sisältävät vähintään yhden polymeerin ja vähintään yhden hiukkasmaisen hiilimateriaalin. Polymeerit voivat olla kestumuoveja, kertamuoveja tai elastomeereja.

Esimerkiksi julkaisussa WO 2010/043562 A2 oleva luettelo sivulta 10, riviltä 20 sivulle 12, riville
 20 36 ilmaisee, mihin hiukkasmaista hiilimateriaalia voidaan yhdistää. Edulliset polymeerit valitaan luettelosta, joka käsittää seuraavat muovit tai kumit: polyesteri, polyetyleni, polypropyleeni, polyesterikarbonaatit, polyamidit, polyimidit, polyesteriamidit, polyeetteri-imidit, polyuretaanit, polyvinyylialkoholit, polyvinyylasetaatit, polyvinyylikloridit, polymetakrylaatit, polystyreenit, styreenin maaliinianhydridi, polykaprolaktooni,
 25 polybutyleenitereftalaatti, polyepoksidit; selluloosatuotteet kuten selluloosa-asetatti tai selluloosanitraatti, vulkanoitu kuitu, polylaktinen happo, polyhydroksialkanoaatit, kitiini, kaseiini, gelatiini; formaldehydihartsit, kuten melamiini-formaldehydihartsit, urea-formaldehydihartsit, melamiinifenolihartsit, fenoli-formaldehydihartsit; silikonipolymeeri, luonnonkumi, styreeni-butadieenin kopolymeerit, polybutadieeni, polyisopreeni, isobutyleeni-
 30 isopreenin kopolymeerit, etyleeni-propyleeni-dieenin kopolymeerit, akrylonitrili-butadieenin kopolymeerit, kloropreeni, fluoriinikumi tai akryylikumi ja näiden seokset.

Toisen suoritusmuodon muodostavat kumiseokset, joille on tunnusmerkillistä se, että ne sisältävät vähintään yhden kumin ja vähintään esillä olevan keksinnön mukaisen
 35 hiukkasmaisen hiilimateriaalin.

Hiukkasmaista hiilimateriaalia voidaan käyttää 10–150 paino-%, edullisesti 20–120 paino-%, edullisemmin 40–100 paino-%, erityisen edullisesti 50–80 paino-% käytetyn kumin määrästä.

5 Edullisesti kumimateriaali käsittää vähintään esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia ja lisäksi luonnollisesti esiintyvää mineraalia, piipitoista, kalsiumkarbonaattipitoista tai kalkkipitoista täyteainetta.

Edullisesti kumiseos sisältää esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia ja yhdistävää reagenttia, edullisesti organosilaania. Organosilaanit voivat olla esimerkiksi
 10 bis(trialkoksisilyylialkyyli)oligosulfidi tai -polysulfidi, esimerkiksi bis(trietoksisilyylipropyli)disulfidi tai bis(trietoksisilyylipropyli)tetrasulfidi, merkaptosilaaneja, aminosilaaneja, silaaneja, joissa on tyydyttymättömiä hiilivetyryhmiä, esimerkiksi vinyylisilaaneja. Toisaalta silaanit, joissa on suuria tyydyttyneiden hiilivetyjen ryhmiä, kuten dodekyylitrietoksisilaani, voivat toimia myös yhdistävinä reagentteina, joissa tosin ei ole
 15 kovalenttidoksia, vaan van-der-Waals-voimat tuottavat tietyn polymeeriin sidostumisen.

Edullisesti organosilaania käytetään 2–16 paino-%, edullisemmin 4–14 paino-%, erityisen edullisesti 6–12 paino-% käytetyn hiukkasmaisen hiilimateriaalin määrästä.

20 Käytettäessä organosilaania yhdessä esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin suoritusmuodon kanssa, jonka STSA-pinta-ala on verrattavissa ei-aktiivisen hiilimustan pinta-alaan, valitut kumitekniset ominaisarvot saavutetaan edullisesti kumiseoksen silloitettussa tilassa, jotka ominaisuudet ovat verrattavissa arvoihin, jotka saavutetaan käytettäessä puoliaktiivista hiilimustaa tai silikaa yhdessä organosilaanin kanssa.

25 Käytettäessä organosilaania esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin kanssa valittuja kumitekniisiä ominaisarvoja ei edullisesti ainoastaan saavuteta, vaan ne myös ylitetään kumiseoksen silloitettussa tilassa, jotka ominaisuudet saavutetaan käytettäessä hiilimustaa, jonka STSA-pinta-ala on verrattavissa hiukkasmaisen hiilimateriaalin pinta-alaan.

30 Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa kumiseos sisältää esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia ja reagenttia, joka peittää funktionaaliset ryhmät, edullisesti organosilaania, amiinia tai glykolia. Tässä yhteydessä amiinina voidaan käyttää esimerkiksi trietanoliamiinia, heksametyleenitetramiinia, di-o-tolyyliguanidinia tai difenyyliguanidiinia. Sopiviin glykoleihin kuuluvat esimerkiksi etyleeniglykoli, tetraetyleeniglykoli tai polyetyleeniglykoli. Orgaanosilaani voi olla trialkoksisilyylialkyyilisilaani, esimerkiksi trietoksimetyylisilaani, trietoksistyylisilaani tai trietoksipropyylisilaani. Edellä
 35

kuvattuja reagentteja ei voi yhdistää silloitukseen rikkisiltojen avulla. Toisaalta ne reagoivat esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin pinnan kanssa kuluttamalla funktionaalisia ryhmiä siten, että niiden vaikutus rikkisilloitukseen on vähemmän haitallinen. Näin ollen trietoksialkyylisilaanit eivät toimi yhdistävänä reagenttina. Rikkisilloituksen häirinnän vähentämisen lisäksi tällaiset silaanit kuitenkin toimivat yhteensopivuuden parantajina, jotka mukauttavat täyteaineen partikkelien pinnan energiaa polymeerimatriisin energiaan ja siten tuottavat selkeästi paremman dispersoitavuuden.

Edullisesti kumiseoksen hiilimustan voi korvata esillä olevan keksinnön mukaisella hiilimateriaalilla jopa 100-prosenttisesti, ja silloitetussa tilassa voidaan silti saavuttaa valittujen kumiteknisten ominaisarvojen osalta vastaavaan hiilimustaan verrattavissa oleva suorituskky.

Edullisesti silikan voi lisäksi kumiseoksessa korvata esillä olevan keksinnön mukaisella hiilimateriaalilla jopa 100-prosenttisesti, ja silloitetussa tilassa voidaan silti saavuttaa valittujen kumiteknisten ominaisarvojen osalta vastaavaan silikaan verrattavissa oleva suorituskky, jolloin edullisesti käytetään organosilaania.

Edullisiin kumiteknisiin ominaisarvoihin kuuluvat tensiilissä testissä määritettävät kimmokerroin 50 % ja kimmokerroin 200 %. Kimmokerroin 50 %:n ja kimmokerroin 200 %:n suuret arvot ovat edullisia.

Eräs toinen edullinen kumitekninen ominaisarvo on häviökerroin $\tan \delta$ (elastomeerimateriaalin häviökertoimen E'' ja varastointikertoimen E' osamäärä) 40°C :n, edullisesti 50°C :n, edullisemmin 60°C :n ja 100°C :n lämpötilojen välissä, määritettynä dynaamisessa mekaanisessa analyysissä (*lämpötilapyyhkäisy*). Tätä ominaisarvoa käytetään rengasteollisuudessa yleisesti vierintäkitkaa ennustavana arvona. Alhaiset $\tan \delta$ -arvot ovat edullisia mainitulla lämpötila-alueella, edullisemmin $\tan \delta$ pienenee vähintään 10 % suhteessa hiilimustan viitteeseen, aivan erityisesti edullisesti $\tan \delta$ -arvo pienenee vähintään 15 % suhteessa hiilimustan viitteeseen. Toinen edullinen kumitekninen ominaisarvo on $\tan \delta$ -häviökerroin 0°C :n lämpötilassa, määritettynä dynaamisessa mekaanisessa analyysissä (*lämpötilapyyhkäisy*). Tätä ominaisarvoa käytetään rengasteollisuudessa laajalti märkäpitoa ennustavana arvona, jossa korkeat $\tan \delta$ -arvot 0°C :n lämpötilassa ovat edullisia, edullisemmin $\tan \delta$ suurenee vähintään 10 % suhteessa hiilimustan viitteeseen.

Edullisessa suoritumuodossa kumiseos sisältää hiukkasmaisen hiilimateriaalin lisäksi myös hiilimustia, edullisesti puoliaktiivisia hiilimustia.

Edullisesti tämä kumiseos sisältää vähintään hiukasmaista hiilimateriaalia, vähintään yhtä hiilimustaa, edullisesti puoliaktiivista hiilimustaa tai aktiivihiltä ja luonnollisesti esiintyvää mineraalia, piitä, kalsiumkarbonaattia tai kalkkia sisältäviä täyteaineita.

- 5 Edullisesti tämä kumiseos sisältää vähintään hiukasmaista hiilimateriaalia, vähintään yhtä hiilimustaa, edullisesti puoliaktiivista hiilimustaa tai aktiivihiltä ja luonnollisesti esiintyvää mineraalia, piitä, kalsiumkarbonaattia tai kalkkia sisältäviä täyteaineita ja vähintään yhtä orgaanosilaania.
- 10 Hiukasmaisen hiilimateriaalin ja hiilimustan käyttämisellä samaan aikaan saavutetaan se etu, että vulkanoidun kumiseoksen tiettyjä ominaisuuksia voidaan parantaa.

- Eräässä toisessa suoritusmuodossa kumiseos sisältää myös silikoita, edullisesti saostettuja ja pyrogeenisia silikoita esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin lisäksi, ja se voi
- 15 edelleen sisältää luonnollisesti esiintyvää mineraalia, piitä, kalsiumkarbonaattia tai kalkkia sisältävää täyteainetta ja orgaanosilaania.

- Esillä olevan keksinnön mukaisten kumiseosten tuottamiseksi luonnonkumin (NR) lisäksi myös synteettiset kumit ovat sopivia. Edullisia synteettisiä kumeja kuvataan esimerkiksi julkaisussa
- 20 W. Hoffman, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980 tai julkaisussa WO 2010/043562 sivun 15 riviltä 4 sivun 15 riville 24. Muita edullisia synteettisiä kumeja ovat esimerkiksi seuraavan luettelon kumit: Styreeni-butadieeni kopolymeerit (SBR), polybutadieeni (BR), polyisopreeni, isobutyleeni-isopreeni kopolymeerit, etyleeni-propyleeni-dieenin kopolymeerit, akrylonitrili-butadieeni kopolymeerit (NBR), kloropreeni, fluoriinikumi tai
- 25 akryylikumi ja näiden seokset.

- Esillä olevan keksinnön mukaiset kumiseokset voivat sisältää muita kumin adjuvantteja, kuten reaktion edistäjiä, ikääntymisen estäjiä, lämmönkestoa parantavia aineita, valonkestoa parantavia aineita, hapettumisenestoaineita, käsittelyä helpottavia aineita, plastisoijia,
- 30 tahmeutta lisääviä aineita, paisutusaineita, väriaineita, pigmenttejä, vahoja, laimentimia, orgaanisia happoja, hidastimia, metallioksidea sekä aktivointiaineita, kuten difenyyliguanidinia, trietanoliamiinia, polyetyleeniglykolia, alkoksiterminoitua polyetyleeniglykolia tai heksaanitriolia, jotka tunnetaan kumiteollisuudessa.

- 35 Hyödyllisiä silloitusaaineita ovat rikki, orgaaniset rikin luovuttajat tai radikaalien muodostajat. Esillä olevan keksinnön mukaiset kumiseokset voivat lisäksi sisältää vulkanoinnin kiihdyttämiä.

Kumien sekoittaminen hiukasmaisen hiilimateriaalin, mahdollisesti hiilimustien, mahdollisesti silikojen, mahdollisesti kumin adjuvanttien ja mahdollisesti organosilaanien kanssa voidaan toteuttaa tavallisissa sekoitusyksiköissä, kuten valssaamoissa, sisäisissä sekoittimissa ja sekoitusekstruudereissa. Yleensä tällaiset kumiseokset tuotetaan sisäisessä sekoittimessa, jossa aluksi kumit, hiukasmaisen hiilimateriaali, mahdolliset hiilimustat, mahdollinen silika, mahdolliset kumin adjuvantit ja mahdolliset organosilaanit sekoitetaan yhdessä tai useassa peräkkäisessä termomekaanisessa sekoitusvaiheessa 100–170 °C:n lämpötilassa. Lisäämisjärjestys ja yksittäisten komponenttien lisäämisen aika voi olla ratkaisevan tärkeä tuotetun seoksen ominaisuuksille. Näin tuotettu kumiseos sekoitetaan sitten yleensä silloittavien kemikaalien kanssa sisäisessä sekoittimessa tai valssaimessa 40–120 °C:n lämpötilassa ja käsitellään niin kutsutun vihreän yhdisteen tuottamiseksi seuraavia prosessivaiheita varten, esimerkiksi muotoilua ja vulkanointia varten.

Esillä olevan keksinnön mukaisten kumiseosten vulkanointi voidaan toteuttaa 80–200 °C:n, edullisesti 130–180 °C:n lämpötilassa, mahdollisesti 10–200 baarin paineessa.

Esillä olevan keksinnön mukaiset kumiseokset sopivat kumituotteiden valmistamiseen, siis täysin silloitetuista tai vulkanoiduista elastomeereista valmistettujen tuotteiden, niin kutsuttujen valettujen tuotteiden valmistukseen, esimerkiksi ilmarenkaiden, renkaiden kulutuspinnojen, kaapelien suojusten, letkujen, käyttöhihnojen, kuljetushihnojen, telojen pinnoitteiden, renkaiden, kengänpohjien, puskurikumien, tiivisterenkaiden, profiilien ja vaimennuselementtien valmistukseen.

Toisen suoritusmuodon muodostavat muoviseokset, joille on tunnusmerkillistä se, että ne sisältävät vähintään yhden muovin ja vähintään yhden esillä olevan keksinnön mukaisen hiukasmaisen hiilimateriaalin. Tässä yhteydessä muovi tarkoittaa kestämuovia tai kertamuovia.

Hiukasmaista hiilimateriaalia voidaan käyttää 10–150 paino-%, edullisesti 20–120 paino-%, edullisemmin 30–100 paino-% käytetyn muovin määrästä.

Edullisesti muoviseos sisältää esillä olevan keksinnön mukaista hiukasmaista hiilimateriaalia ja adheesioedistäjää tai yhdistävää reagenttia.

Adheesioedistäminen perustuu edullisesti maleiini- tai maleiinihydriidiin tai muihin orgaanisiin happoihin, edullisesti tyydyttämättömiin karboksyylihappoihin. Käyttökelpoisia adheesio-

edistäjiä ovat esimerkiksi silaanit, erityisesti erittäin suurten hiilivetyjäämien kanssa, esimerkiksi dodekyylitrietoksisilaani.

5 Edullisesti adheesion edistäjää käytetään 2–16 paino-%, edullisemmin 4–14 paino-%, erityisen edullisesti 6–12 paino-% käytetyn muovin määrästä.

Muoveihin kuuluvat esimerkiksi polyetyleni (PE), polypropyleeni (PP), polyvinyyliasetaatti (PVA) tai termoplastiset elastomeerit (TPE). Esillä olevan keksinnön mukaisia muoviseoksia käytetään edullisesti kaapelien, putkien, kuitujen, kalvojen, erityisesti maatalouden kalvojen, 10 teknisten muovien ja muottivalettujen tuotteiden valmistuksessa.

Esillä olevan keksinnön mukainen hiukkasmainen hiilimateriaali tuotetaan menetelmällä, joka sallii erityisesti STSA-pinta-alan ja OAN-arvon edellä kuvatun alueen.

15 Hydrotermistä käsittelyä varten tuotetaan monivaiheinen, erityisesti nelivaiheinen menetelmä, erityisesti uusiutuvien raaka-aineiden karbonointi, erityisesti uusiutuvien raaka-aineiden, joiden Klason-ligniinipitoisuus on yli 80 %, jossa menetelmässä

- tuotetaan ensimmäisessä vaiheessa uusiutuvan raaka-aineen sisältävä neste,
- joka käsitellään toisessa vaiheessa hydrotermisessä käsittelyssä 150–250 °C:n 20 lämpötilassa,
- kolmannessa vaiheessa hydrotermisen käsittelyn jälkeen jäljelle jäänyt kiintoaine erotellaan pääasiassa nesteestä, ja
- kiintoaineeseen jäänyt kosteus poistetaan neljännessä vaiheessa pääasiallisesti kuivaamalla, jolloin tuotetaan hiukkasmainen hiilimateriaali,

25 jossa neljännessä vaiheessa tuotetun hiukkasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alaa ja OAN-arvo ohjataan kohdistamalla toisiinsa

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo,
- 30 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio,
- hydrotermisen käsittelyn lämpötila, ja
- hydrotermisen käsittelyn käsittelyaika,

joten saavutetaan vähintään 5 m²/g:n ja enintään 200 m²/g:n STSA-pinta-ala ja vähintään 50 35 ml/100 g:n ja enintään 150 ml/100 g:n OAN-arvo.

Edullisesti käytetään uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen johtavuutta uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraation sijasta.

Kohdistamalla pH-arvo, johtavuus ja epäorgaanisen kuiva-aineen määrä sekä hydrotermisen käsittelyn lämpötila ja käsittelyaika keskenään olosuhteet hydrotermisen käsittelyn aikana ovat sellaiset, että ne aiheuttavat esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin tuottamisen. Erityisesti pH-arvoa ja lämpötilaa muutetaan hydrotermisen käsittelyn aikana ja prosessin aikana ainoastaan tuottamaan olosuhteet, jotka aiheuttavat esillä olevan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin tuottamisen.

Edullisesti neljännessä vaiheessa tuotetun hiukkasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alaa ja OAN-arvo ohjataan kohdistamalla keskenään

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio,
- hydrotermisen käsittelyn lämpötila, ja
- hydrotermisen käsittelyn käsittelyaika,

ja haluttu STSA-pinta-ala säädetään siten, että suurempaa STSA-pinta-alana haluttaessa

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatiota pienennetään ja/tai
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvoa suurennetaan ja/tai
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatiota pienennetään.

Edelleen edullisesti haluttu STSA-pinta-ala säädetään siten, että haluttaessa suurentaa STSA-pinta-alaa hydrotermisen käsittelyn lämpötilaa suurennetaan ja/tai käsittelyaikaa hydrotermisessä käsittelyssä pidennetään.

Haluttaessa suurentaa STSA-pinta-alaa hydrotermisen käsittelyn lämpötilaa suurennetaan ja/tai käsittelyaikaa hydrotermisessä käsittelyssä pidennetään, kun kuivan hiukkasmaisen hiilimateriaalin saanto on erittäin alhainen, edullisesti alle 10 %, edullisemmin alle 20 %, vielä edullisemmin alle 30 %, erityisen edullisesti alle 40 % perustuen uusiutuvan raaka-aineen kuivapainoon.

Edullisesti neljännessä vaiheessa tuotetun hiukasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alaa ja OAN-arvo ohjataan kohdistamalla keskenään

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio,
 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo,
 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio,
 - hydrotermisen käsittelyn lämpötila, ja
 - hydrotermisen käsittelyn käsittelyaika,
- ja haluttu STSA-pinta-ala säädetään siten, että pienempää STSA-pinta-alaa haluttaessa
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatiota suurennetaan ja/tai
 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvoa pienennetään ja/tai
 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatiota suurennetaan.

Edullisemmin haluttu STSA-pinta-ala säädetään edullisesti siten, että haluttaessa pienentää STSA-pinta-alaa hydrotermisen käsittelyn lämpötilaa alennetaan ja/tai käsittelyaikaa hydrotermisessä käsittelyssä lyhennetään.

- Lämpötilalla ja käsittelyajalla ei tarkoiteta tässä ainoastaan tietyn käsittelyajan aikana ylläpidettyä korkeinta lämpötilaa, vaan se tarkoittaa koko toisessa vaiheessa käytettävää lämpötila-aika-profiilia. Jos seuraavassa ei ole ilmoitettu lämpötila/aika-profiilia, lämpötila tarkoittaa tietyn käsittelyajan aikana ylläpidettyä suurinta lämpötilaa. Seuraavassa lämpötilaa ja käsittelyaikaa kutsutaan yhteisellä nimellä "käsittelyolosuhteet".

- Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän etu tekniikan tasoon verrattuna on se, että haluttujen hienojakoisten partikkelien muodostuminen ei pääty jo ensimmäisessä vaiheessa, vaan olosuhteet, jotka aiheuttavat STSA-pinta-alaltaan ja OAN-arvoltaan vastaavan hiukasmaisen hiilimateriaalin muodostumisen, saavutetaan toisen vaiheen hydrotermisen käsittelyn aikana. Ainoastaan tällainen menetelmä mahdollistaa samanaikaisesti partikkelien muodostumisen ja reaktion, joka aiheuttaa käytettävästä uusiutuvasta raaka-aineesta hiilipitoisuutensa tai emästen kestävyydeltään eroavan hiukasmaisen materiaalin muodostumisen.

- Esillä olevan keksinnön etuna on erityisesti se, että säätämällä edullisesti ja kohdistamalla keskenään

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio,
- hydrotermisen käsittelyn lämpötila, ja
- hydrotermisen käsittelyn käsittelyaika,

uusiutuvan raaka-aineen polymerisaatio toisessa vaiheessa pienenee tai rajoittuu suurelta määrin siinä määrin, että tuotetaan hiukasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-ala ja OAN-arvo ovat vastaavia, ja raakoon jakauman avulla, siis tietyissä olosuhteissa erotetussa muodossa olevien agglomeraattien tai partikkelien kokojakaumaan, primääristen partikkelien kokoon, joka liittyy STSA-pinta-alaan, voi vaikuttaa epäsuorasti. Lisäksi huokoisuuden muodostuminen materiaaliin vähenee, mikä ilmenee hiukasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alan ja BET-pinta-alan välisenä pienenä erona.

Edullisesti seuraavien säätöä ja keskinäistä kohdistamista varten

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio,
- hydrotermisen käsittelyn lämpötila, ja
- hydrotermisen käsittelyn käsittelyaika,

käytetään vähintään yhtä seuraavista mitatuista suureista:

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen ominaistiheys toisen vaiheen jälkeen;
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen johtavuus toisen vaiheen jälkeen;
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo toisen vaiheen jälkeen;
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvon ero ennen toista vaihetta ja toisen vaiheen jälkeen;
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen johtavuuksien ero ennen toista vaihetta ja toisen vaiheen jälkeen;

Edullisesti neljännessä vaiheessa tuotetun hiukasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alaa ja OAN-arvo ohjataan säätämällä

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatiota edullisesti 5–40 paino-% välillä olevaan arvoon, edullisemmin 10–20 paino-%:n väliin,
 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo 20–25 °C:n lämpötilassa edullisesti ≥ 7 , edullisemmin ≥ 8 , erityisen edullisesti $\geq 8,5$, edullisemmin ≥ 11 olevaan arvoon,
 - uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio edullisesti arvoon 10–200 mS/cm, edullisesti 10–150 mS/cm, edullisemmin 10–50 mS/cm, vielä edullisemmin 10–40 mS/cm, erityisen edullisesti 10–25 mS/cm (määritetty mittauskoettimen PCE_PHD1 johtavuutena 20–25 °C:n lämpötilassa,
 - hydrotermisen käsittelyn lämpötila edullisesti enintään 200–250 °C olevaan arvoon, edullisesti enintään 210–245 °C olevaan arvoon, ja/tai
 - hydrotermisen käsittelyn käsittelyaika edullisesti välille 1 minuutti – 6 tuntia, edullisesti 30 minuuttia – 4 tuntia, erityisen edullisesti 1–3 tuntia,
- joten säädetään vähintään 5 m²/g:n ja enintään 200 m²/g:n STSA-pinta-ala ja vähintään 50 ml/100 g:n ja enintään 150 ml/100 g:n OAN-arvo.

Edullisesti uusiutuva raaka-aine liukenee ensimmäisessä vaiheessa täydellisesti uusiutuvan raaka-aineen sisältävään nesteeseen. Vaihtoehtoisesti uusiutuva raaka-aine ei liukene ensimmäisessä vaiheessa täydellisesti uusiutuvan raaka-aineen sisältävään, jossa kuitenkin

- uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvo,
- uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio

säädetään siten, että toisen vaiheen hydrotermisen käsittelyn aikana tapahtuvan lämpötilan nousun vuoksi uusiutuva raaka-aine aluksi liukenee täysin ennen kuin kolmannessa vaiheessa erotettava kiintoaine muodostuu toisessa vaiheessa.

Uusiutuvan raaka-aineen täydellinen liukeneminen uusiutuvan raaka-aineen sisältävään nesteeseen tarjoaa sen edun, että kiintoaine–kiintoaine-siirtymä vaimenee ja kolmannessa vaiheessa erotettava kiintoaine muodostuu kokonaan liuoksesta, siirtymää liuoksesta kiintoaineeksi siis tapahtuu.

Edullisesti menetelmää suoritetaan jatkuvasti, jolloin hydrotermisen käsittelyn prosessin olosuhteet pysyvät toisessa vaiheessa vakioina, ja pH-arvoa ja uusiutuvan raaka-aineen

sisältävän nesteen johtavuutta säädetään jatkuvasti ensimmäisessä vaiheessa uusiutuvan raaka-aineen laadun vaihtelujen kompensoimiseksi.

5 Tämän menetelmän etuna on, että sen avulla vältetään olennaisesti kalliimpi prosessin olosuhteiden säätäminen toisessa vaiheessa.

Menetelmän eräässä erityisessä variantissa lämpötilaa ja käsittelyaikaa säädetään toisessa vaiheessa siten, että saavutetaan STSA-pinta-ala, joka on 5–200 m²/g ja OAN-arvo, joka on 50–150 ml/100 g

- 10
- epäorgaanisten ionien konsentraation on oltava hieman suurempi kuin aluksi uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen säädön ja pH-arvon säädön jälkeen saatu, ja
 - sen jälkeen voidaan epäorgaanisten ionien määrää suurentaa edelleen lisäämällä suoloja, kunnes prosessin toisen vaiheen olosuhteille sopiva
- 15 epäorgaanisten ionien määrä, johtavuuden mukaan mitattuna, on saavutettu.

Tämän menetelmän etuna on, että johtavuutta voidaan käyttää uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen laadun hienosäätöön, sillä sen mittaaminen on helpompaa ja luotettavampaa kuin pH-arvon mittaaminen.

20 Edullisesti uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraation, uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvon, ja/tai uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraation säätö toteutetaan ensimmäisessä vaiheessa.

25 Vaihtoehtoisesti uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraation, uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvon, ja/tai uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraation säätö toteutetaan edullisesti ensimmäisessä vaiheessa ja toisessa vaiheessa.

30 Vaihtoehtoisesti uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraation, uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvon, ja/tai uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraation säätö toteutetaan edullisesti toisessa vaiheessa.

35

Suoritusmuodoissa, joissa uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan uusiutuvan raaka-aineen orgaanisen kuiva-aineen konsentraation, uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvon, ja/tai uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraation säätö toteutetaan toisessa vaiheessa, uusiutuvan

5 raaka-aineen sisältävässä nesteessä oleva uusiutuva raaka-aine liukenee täydellisesti ensimmäisessä vaiheessa ja haluttujen hienojakoisten partikkelien muodostumista toisen vaiheen hydrotermisessä käsittelyssä ei toteuteta ainoastaan valituilla prosessin olosuhteilla, vaan sen lisäksi myös suurentamalla uusiutuvan raaka-aineen sisältävässä nesteessä olevan

10 raaka-aineen sisältävän nesteen pH-arvoa tai suurentamalla uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatiota.

Tällaisen toimenpiteen etuna on, että erityisesti haluttujen hienojakoisten partikkelien muodostumiseen johtavat olosuhteet voidaan saavuttaa toisessa vaiheessa, joten

15 menetelmän vakauttaa voidaan suurentaa, ja käsittelyaikaa toisessa vaiheessa voidaan mahdollisesti vähentää.

Lisäksi haluttujen hienojakoisten partikkelien toisessa vaiheessa muodostumisen jälkeen toteutetaan edullisesti hiukkasmaisen hiilimateriaalin sisältävässä nesteessä olevan

20 orgaanisen kuiva-aineen konsentraation pienentäminen, hiukkasmaisen hiilimateriaalin sisältävän nesteen pH-arvon suurentaminen tai hiukkasmaisen hiilimateriaalin sisältävässä nesteessä olevien epäorgaanisten ionien konsentraation pienentäminen. Edullisesti tämä on jo tehty toisessa vaiheessa tai viimeistään kolmannessa vaiheessa.

25 Tällä tavoin voidaan varmistaa, että halutun hienojakoisen materiaalin muodostumisen päättymisen jälkeen ei muodostu enempää kiintoaineita esimerkiksi toisen vaiheen lopussa olevassa jäähdytysvaiheessa tai esimerkiksi kolmannessa vaiheessa haihtumisen aiheuttaman hiukkasmaisen hiilimateriaalin sisältävässä nesteessä olevan orgaanisen kuiva-

30 aineen konsentraation suurenemisen vuoksi.

Hydrotermisen käsittelyn aikana paine vastaa vähintään uusiutuvan raaka-aineen sisältävän nesteen kylläisen höyryn painetta.

Edullisessa suoritusmuodossa

- 35
- ligniiniä sisältävän nesteen orgaanisen kuiva-aineen konsentraatio on ensimmäisessä vaiheessa 10–20 paino-%,
 - ligniiniä sisältävän nesteen pH-arvo on ensimmäisessä vaiheessa yli 8,5 ja alle 10,5,

- ligniiniä sisältävän nesteen epäorgaanisten ionien konsentraatio on ensimmäisessä vaiheessa sellainen, että johtavuus on 10–25 mS/cm,
- hydrotermisen käsittelyn korkein lämpötila toisessa vaiheessa on 210–240 °C, ja
- ligniiniä sisältävän nesteen käsittelyaika toisen vaiheen hydrotermisessä käsittelyssä on 120–240 minuuttia, jolloin
- näin tuotetun hiukasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-ala mitattuna kolmannen vaiheen vedenpoiston ja neljännen vaiheen kuivaamisen jälkeen on 5–50 m²/g, ja OAN-arvo on 50–100 ml/100 g.

Lisäksi menetelmään voi kuulua kolmannen vaiheen vedenpoiston jälkeen pesuvaihe tai neljännen vaiheen kuivatuksen jälkeen jauhatusvaihe.

Edullisesti kuivatus tehdään neljännessä vaiheessa hiukasmaisen hiilimateriaalin pehmenemispisteen alapuolella olevissa lämpötiloissa, edullisesti alle 150 °C:n lämpötilassa, edullisemmin alle 130 °C:n lämpötilassa.

Edullisesti hiukasmaisen hiilimateriaalin raekoon Q3-jakauman D90 säädetään neljännen vaiheen kuivauksen jälkeen jauhatusvaiheessa alle 30 µm:n, edullisesti alle 20 µm:n edullisemmin alle 15 µm:n arvoon ja erityisen edullisesti alle 10 µm:n arvoon.

Erityisesti menetelmää voidaan suorittaa lisäämättä kopolymerisoituvaa yhdistettä tai polymerisointumisen käynnistäjää ja ilman biomassan fermentointia.

Menetelmä toimii nestefaasissa, jolloin menetelmää suoritetaan aina veden kriittisen pisteen alapuolella.

Esillä olevaa keksintöä kuvataan jäljempänä yksityiskohtaisesti viitaten esimerkinomaisiin suoritusmuotoihin. Piirustuksessa:

Kuvio 1 esittää tensiilin testin veto- ja murtumarasituksen jakautumisen kaaviota esimerkkinä esillä olevan keksinnön mukaista hiukasmaista hiilimateriaalia sisältävästä SBR-materiaalista valmistettujen silloitettujen kumituotteiden ja liittyvien viitteiden kumiteknisinä tunnusmerkillisinä arvoina.

Kuvio 2 esittää kaaviona tan delta -häviökertoimen käyriä (logaritminen asteikko) lämpötilasta riippuen esillä olevan keksinnön mukaista hiukasmaista

hiilimateriaalia sisältävästä SBR-materiaalista valmistetuissa silloitetuissa kumituotteissa ja viitteessä, jossa on N 660, vastaavasti.

Kuvio 3 esittää tensiilin testin veto- ja murtumarasituksen jakautumisen kaaviota vertailtaessa kumitekniisiä tunnusmerkillisiä arvoja SBR-materiaalissa valmistetuissa kumituotteissa, joissa on käsittelemätöntä ligniiniä, joissa on esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia, mutta ilman yhdistävää reagenttia, ja joissa on esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia ja yhdistävää reagenttia.

Kuvio 4 esittää tensiilin testin veto- ja murtumarasituksen jakautumisen kaaviota vertailtaessa kumitekniisiä tunnusmerkillisiä arvoja SBR-materiaalista valmistetuissa kumituotteissa, joissa on esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia, mutta ilman muita lisäaineita, joissa on esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia ja reagenttia funktionaalisten ryhmien peittämiseksi, ja joissa on esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia ja yhdistävää reagenttia.

Kuvio 5 esittää tensiilin testin veto- ja murtumarasituksen jakautumisen kaaviota vertailtaessa kumitekniisiä tunnusmerkillisiä arvoja luonnonkumiin ja butadieenikumiin NR/BR ja hiukkasmaiseen hiilimateriaaliin perustuvissa elastomeerimateriaaliseoksissa, joissa kussakin on erilaiset sekoitustoimenpiteet, viitteessä..

Kuvio 6 esittää tensiilin testin veto- ja murtumarasituksen jakautumisen kaaviota verrattaessa esillä olevan keksinnön mukaista hiukkasmaista hiilimateriaalia sisältävästä SBR-materiaalista valmistettua silloitettuja kumituotteita ilman yhdistävää reagenttia ja liittyvien viitteiden kumiteknisinä tunnusmerkillisinä arvoina.

Esimerkinomaiset suoritusmuodot kuvaavat menetelmään keksinnön mukaisen hiilimateriaalin tuottamiseksi, sen ominaisuuksia ja suorituskykyä silloitetussa kumissa.

Esimerkit 1–11 hiukkasmaisen materiaalin tuottamiseksi ligniinistä

Ensimmäisessä vaiheessa tuotetaan uusiutuvan raaka-aineen sisältävä neste.

Aluksi sekoitetaan vettä (1) ja ligniiniä (2) ja valmistellaan ligniiniä sisältävä neste, jonka orgaanisen kuiva-aineen (3) pitoisuus on säädetty.

Tämän jälkeen ligniini liuotetaan kokonaan ligniiniä sisältävään nesteeseen. Tätä varten pH-arvo säädetään haluttuun arvoon (7) lisäämällä emästä tai happoa (6). Tehokas sekoittaminen sopivassa lämpötilassa (4) riittävän kauan (5) tukee liuoksen valmistelua. Johtavuutena (9) mitattava epäorgaanisten ionien erityinen konsentraatio säädetään lisätyn emäksen tai hapon ja niiden lisäksi lisättyjen ja/tai ligniinin tuhkasisällöstä peräisin olevien suolojen (8) avulla. Näin valmistellun ligniiniä sisältävän nesteen koostumus ja ominaisuudet kuvataan taulukossa 1.

10

Esimerkki	1		2		3	4	5	6		7	8		9
-	ml	Tyyppi	Tyyppi	g	%	°C	h	Lisäaine	g	-	Lisäaine	g	mS/cm
1	10200	Tislattu vesi	Ligniini 1	1800	14,1	80	2	NaOH	107,25	10,1	-	0,0	15,1
2	10200	Tislattu vesi	Ligniini 1	1800	14,1	80	2	NaOH	128,40	10,3	-	0,0	17,5
3	10200	Tislattu vesi	Ligniini 2	1800	14,2	80	2	NaOH	111,60	10,2	-	0,0	18,1
4	10200	Tislattu vesi	Ligniini 2	1800	14,2	80	2	NaOH	111,60	10,2	-	0,0	20,1
6	3854	Hanavesi Ludwigsfelde	Ligniini 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
7	3854	Hanavesi Ludwigsfelde	Ligniini 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
8	3854	Hanavesi Ludwigsfelde	Ligniini 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
9	3854	Hanavesi Ludwigsfelde	Ligniini 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
10	3854	Hanavesi Ludwigsfelde	Ligniini 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6	-	0,0	15,9
11	48,23	Tislattu vesi	Ligniini 1	20,9	14,1	80	2	NaOH	0,44	9,8	-	0,0	17,7

Taulukko 1

Ligniinin koostumus kuvataan taulukossa 2.

	Ligniini 1	Ligniini 2	Ligniini 3
C	62,8	64,0	67,2
H	4,8	5,2	5,5
O (laskettu)	24,8	24,0	24,0
N	0,3	0,0	0,0
S	1,3	1,5	1,8
Na	2,5	1,9	0,3
Tuhka (ei sis. Na)	3,6	4,1	1,2

15 Taulukko 2

Toisessa vaiheessa uusiutuvan raaka-aineen sisältävä neste käsitellään hydrotermisesti, jolloin saadaan kiintoaine.

Ensimmäisessä vaiheessa valmisteltu liuos lämmitetään aloituslämpötilasta (10) lämmitysajan (11) verran reaktiolämpötilaan (12), joka ylläpidetään reaktioajan (13) verran. Tämän jälkeen jäädytetään jäädytysajan (14) verran loppulämpötilaan (15). Tämän tuloksena tuotetaan kiintoaine. Edellä kuvatuista prosessin olosuhteista riippuen kiintoaineen sisältävän nesteen pH-arvo (16) ja johtavuus (17) muuttuvat.

Orgaanisen kuiva-aineen pitoisuuden, pH-arvon ja epäorgaanisten ionien konsentraation ensimmäisessä vaiheessa sopivan säätämisen ja oikeiden prosessin olosuhteiden toisessa vaiheessa valitsemisen avulla tuotetaan toiseen vaiheeseen olosuhteet, joissa hiukkasmainen hiilimateriaali erottuu liuoksesta raakamuodossa. Toisen vaiheen prosessin olosuhteet kuvataan taulukossa 3.

Esimerkki	10	11	12	13	14	15	16	17
-	°C	min	°C	min	min	°C	-	mS/cm
1	80	90	240	150	3600	80	9,0	19,7
2	80	90	240	150	3600	80	9,1	21,4
3	80	90	240	150	3600	80	8,6	20,2
4	80	90	240	150	3600	80	8,4	21,1
6	30	40	225	324	40	30	8,4	13,2
7	30	40	225	408	40	30	8,3	13,5
8	30	41	230	270	41	30	8,3	13,5
9	30	41	230	300	41	30	8,2	13,7
10	30	42	235	162	42	30	8,7	12,9
11	30	41	230	180	41	30	8,6	20,9

Taulukko 3

Kolmannessa vaiheessa raa'asta hiukkasmaisesta hiilimateriaalista poistetaan vesi ja se saatetaan pestä. Raaka hiukkasmainen hiilimateriaali erotellaan suurelta osin sen sisältävästä nesteestä vedenpoistovaiheessa (18). Tämän jälkeen raaka hiukkasmainen materiaali pestään moninkertaisella vesimäärällä ja vesi poistetaan uudelleen. Kolmannen vaiheen prosessin olosuhteiden yhteenveto on taulukossa 4.

Esimerkki	18	19		
-	Laite	Tyyppi	Pesuneste	Pesunesteen määrä kg/kg kuivat hiukkas- mainen hiilimateriaali
1	sentrifugi; 6000 RPM / 15 min	uusi suspensio/ sentrifugi; 6000 RPM / 15 min	Tislattu vesi	3
2	Sentrifugi; 6000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 6000 RPM / 15 min		3
3	Sentrifugi; 6000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 6000 RPM / 15 min		3

4	Sentrifugi; 6000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 6000 RPM / 15 min		3
6	Sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Hanavesi Ludwigsfelde	2
7	Sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 9000 RPM / 15 min		2
8	Sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 9000 RPM / 15 min		2
9	Sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 9000 RPM / 15 min		2
10	Sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 9000 RPM / 15 min		2
11	Sentrifugi; 9000 RPM / 15 min	Uusi suspensio/ sentrifugi; 9000 RPM / 15 min		2

Taulukko 4

Neljännessä vaiheessa kuivataan ja mahdollisesti jauhetaan raaka hiukkasmainen hiilimateriaali, josta on poistettu vesi ja joka on mahdollisesti pesty.

- 5 Raaka hiilipitoinen materiaali, josta on poistettu neste, ja jäljellä oleva neste kuivataan korotetussa lämpötilassa (20, katso taulukko 5), jolloin saadaan hiukkasmainen hiilimateriaali. Tämän jälkeen hiukkasmainen hiilimateriaali voidaan deagglomeroida (21, katso taulukko 5).

Esimerkki	20	21
-	°C	-
1	105	Suihkumylly, jossa on luokitinpyörä
2	105	Suihkumylly, jossa on luokitinpyörä
3	105	Suihkumylly, jossa on luokitinpyörä
4	105	Suihkumylly, jossa on luokitinpyörä
6	105	-
7	105	-
8	105	-
9	105	-
10	105	-
11	105	-

Taulukko 5

Esimerkeissä 1–11 hankitun hiukkasmaisen hiilimateriaalin laatu: Lopuksi saadaan keksinnön mukaisen hiukkasmaisen hiilimateriaalin ilmaisu (katso taulukko 6):

Esimerkki	Hiili	Happi	Tuhka-pitoisuus	STSA	OAN-arvo	pH) ¹	BB) ²	D/G) ³	D50) ⁴	D90) ⁴	D99) ⁴	Keskim. pallon halkaisija) ⁵	D50 /kesim. pallon halkaisija)	BET	Vesi-pitoisuus
	paino-% kuiva, tuhkaton	paino-% kuiva, tuhkaton	paino-% kuiva	m ² /g	ml/100g	-	%	-	µm	µm	µm	µm	-	m ² /g	%
1	72,3	21,7	4,9	17,7	94,4	8,7	9,8	0,52	1,6	3,1	4,4	0,23	7,0	19,9	0,8
2	71,9	22,3	4,6	12,6	80,5	8,5	9,5	0,65	1,5	2,8	4,0	0,32	4,7	14,2	1,9
3	70,9	22,8	5,3	13,6	84,1	8,8	n.d.	n.d.	1,4	2,4	3,2	0,29	4,7	14,4	1,3
4	70,7	22,8	5,3	10,8	74,0	8,8	n.d.	n.d.	1,5	2,6	3,3	0,37	4,1	10,0	1,5
6	69,5	n.d.	n.d.	26,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	28,3	1,5
7	69,8	n.d.	n.d.	19,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	20,2	2,4
8	70,1	n.d.	n.d.	14,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	14,7	1,3
9	70,2	n.d.	n.d.	9,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,40	n.d.	10,4	1,6
10	70,4	n.d.	n.d.	2,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,56	n.d.	2,7	2
11	70,3	n.d.	n.d.	36,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	38,6	1,3

1 = 15-prosenttiossa suspensiossa; 2 = emästenkestävyys prosentteina liuenneesta materiaalista;
3 = Raman-spektristä; 4 = laserdiffraktion avulla tehdystä raekoon määrityksestä
5 = laskettu STSA:sta ja partikkelien tiheydestä; n.d. = ei määritetty

5 Taulukko 6

Esimerkit 12A–D ja viite-esimerkki kumituotteiden valmistamiseksi esimerkkien 1 ja 2 hiukkasmaista hiilimateriaalia tai hiilmustaa N 660 sisältävästä SBR-materiaalista

Esimerkinomaisten suoritusmuotojen 1 ja 2 mukaisesti hankitut hiilimateriaalit johdetaan täyteaineiksi kumiseokseen ja vulkanoidaan muiden lisäaineiden avulla. Kumiseoksen koostumus kuvataan taulukossa 7.

	Viite	A	B	C	D	
--	-------	---	---	---	---	--

Elastomeerin tyyppi	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	-
Elastomeerin määrä	100	100	100	100	100	phr
Täyteaineen tyyppi	N660	Hiukkasmainen hiilimateriaali, esimerkki 2	Hiukkasmainen hiilimateriaali, esimerkki 2	Hiukkasmainen hiilimateriaali, esimerkki 1	Hiukkasmainen hiilimateriaali, esimerkki 2	-
Täyteaineen määrä	40	40	40	40	60	phr
Yhdistävä reagentti Tyyppi	-	-	Si69	Si69	Si69	-
Yhdistävä reagentti Määrä	-	-	3,2	3,2	4,8	phr
ZnO	3	3	3	3	3	phr
Steariinihappo	2	2	2	2	2	phr
DPG	2	2	2	2	2	phr
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	phr
Rikki	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	phr

phr: osaa kumin sataa kohti, elastomeerin määrään perustuva määrä

DPG, CBS: vulkanoinnin kiihdytin

Si69: yhdistävä reagentti

5 Taulukko 7

SBR-materiaalina käytettiin Lanxessin liuosta SBR (sSBR) Buna VSL 4526-0 HM. Se on kopolymeeri, joka sisältää butadieenin lisäksi 26 paino-% styreeniä. Sen Mooney-viskositeetti on 65 ME (ASTM D 1646). Sinkkioksidi, steariinihappo ja rikki hankittiin Fisher Scientificiltä. 2-N-sykloheksyylibentsotiasolisulfenamidi (CBS) hankittiin Lanxessilta. 1,3-difenyyliguanidiini (DPG) hankittiin Sigma-Aldrich Co., LLC:ltä, Yhdysvalloista. Prosessiöljy TDAE (VIVATEC 500) hankittiin Klaus Dahleke KG:ltä. Antioksidantti 2,2,4-trimetyyli-1,2-dihydrokinoliinipolymeeri TMQ:n toimitti C.H. Erbslöh, Krefeld. N-(1,3-dimetyylibutyyli)-N'-fennyli-P-fenyleenidiamiini (6PPD) hankittiin abcr GmbH & Co. KG:ltä, Karlsruhesta. Yhdistävänä reagenttina käytettiin bis(trietoksisilyliipropyli)tetrasulfidia, jota myy Evonik Industries kauppanimellä Si69®.

SBR syötettiin sisäiseen sekoittimeen (Haake Rheomix 600P, ThermoFischer Scientific, Karlsruhe) 145 °C:n lämpötilassa ja täytekertoimella 0,7, joka vastaa 56 cm³:n tilavuutta. Tämän jälkeen täyteaineet lisättiin kahdessa vaiheessa. Täydellistä silaanisointia varten, Si69-silaanin mahdollisen lisäämisen jälkeen, sisäisen sekoittimen lämpötila pidettiin 140–165 °C:n alueella 10 minuutin ajan ja sekoitus tehtiin 60 min⁻¹ pyörintänopeudella.

Antioksidanttien ja vulkanointilisäaineiden lisääminen tehtiin kaksitelaisella valssaimella (Polymix-110L, Servitec Maschinen Service GmbH, Wustermarck) 50 °C:n aloituslämpötilassa ja vakiokitkan arvolla 1:1,2.

Kumiseokset Viite ja A (taulukko 7) silloitetaan vulkanointiprosessilla, jota yleensä käytetään käytettäessä hiilimustaa. Kumiseokset B, c ja D (taulukko 7) silloitetaan vulkanointiprosessilla, jota yleensä käytetään käytettäessä silikaa yhdessä Si69:n kanssa. Näytteet vulkanoitiin laboratoripuristimessa TP1000 (Fontijne Grotnes B.V., Vlaardingen, Alankomaat) 160 °C:n lämpötilassa ja 150 kN:n puristusvoimalla. Ihanteellinen vulkanointiaika t_{90} määritettiin kumiprosessin analysaattorilla (Scarabaeus SIS-V50, Scarabaeus GmbH, Wetzlar).

Mekaaninen arviointi tehtiin DIN S2 -testinäytteille standardin DIN 53504 mukaisesti Zwick/Roell-Z010 -materiaalientestauslaitteella (Zwick GmbH & Co KG, Ulm) käyttäen optista venymämittaria ristipään nopeudella 200 mm/min huoneenlämmössä. Tensiilin testin rasitus-venymäjakaumat taulukon 7 esimerkeistä A–D saatujen kumituotteiden kumitekniesten ominaisuuksien esimerkkinä kuvataan kuvion 1 kaaviossa.

Erityisesti esimerkkien B, C ja D tapauksessa (joissa on lisätty yhdistävää reagenttia) ominaisuudet ovat verrattavissa täyteaineeseen N660. Esimerkkien B, C ja D kimmokertoimen 50 %, kimmokertoimen 100 % ja kimmokertoimen 200 % arvot ovat vähintään yhtä korkeat kuin viitteen. Lisäksi esitetään, miten hiukkasmaisen hiilimateriaalin täyttöasteen suurentaminen arvosta 40 phr (B) arvoon 60 phr (D) esimerkin 2 mukaisesti aiheuttaa alhaisemmalla venymän arvolla (enintään 100 %) rasitusarvojen suurenemisen, siis kimmokertoimen 50 % ja kimmokertoimen 100 %. Lisäksi ilmenee, että hiukkasmaisen hiilimateriaalin STSA-pinta-alan ja OAN-arvon suurentaminen esimerkin 2 arvoista esimerkin 1 arvoihin samalla täyttöasteella aiheuttaa tensiilin lujuuden parantumisen ja tuottaa korkeammat kimmokertoimen 50 %, kimmokertoimen 100 % ja kimmokertoimen 200 % arvot (vertaa B ja C). Edelleen ilmenee, että jo esimerkin 2 hiukkasmaisen hiilimateriaali ja sen 12,6 m²/g:n STSA-pinta-ala tuottaa klassiseen N660-hiilimustaan, jolle on ominaista 34 m²/g ± 5 m²/g:n STSA-pinta-ala, verrattavissa olevan rasitus-venymä-jakauman.

Tan delta -häviökerroin (elastomeerimateriaalin häviökertoimen E' ja varastointikertoimen E' osamäärä) suhteessa lämpötilaan, dynaamisessa mekaanisessa analyysissä (*lämpötilapyyhkäisy*) määritettynä kuvataan kuviossa 2 ja taulukossa 8.

Seoksissa, joissa on käytössä N660 (viite) ja seoksissa, joissa on esimerkin 2 hiukkasmaista hiilimateriaalia ilman yhdistävää reagenttia (esimerkki 12A), on samanlaiset lasitransitiolämpötilat ($T_{g,SBR} = -2,91$ °C; katso käyrän tan delta vs. lämpötila huippu, kuvio 2). Myös näiden kahden seoksen jäykkyys on samanlainen lasitransitiolämpötilaa korkeammalla kumimaisen tilan alueella. Tan delta -käyrät ovat hyvin lähellä toisiaan, vaikka viiteseoksen

käyrä toisaalta onkin hieman esimerkin A käyrää alempi noin 76 °C:n lämpötilasta ylöspäin, joten se ilmaisee hieman pienempää energian häviötä.

Esimerkin 2 hiukasmaisen hiilimateriaalin käyttäminen yhdessä yhdistävän reagentin (esimerkki 12B) kanssa tuottaa huomattavia muutoksia. Viitteeseen ja esimerkkiin 12A verrattuna esimerkin 12B lasitransitiolämpötila siirtyy ylöspäin kohti arvoa $T_{g,SBR} = -0,48$ °C. Heikon dynaamisen venymän (0,5 %) olosuhteissa seoksen 12B energiahäviöominaisuudet ovat selkeästi paremmat kuin viitteen, jossa käytetään N660-hiilimustaa, mikä ilmenee käyrän alemmasta profiilista lasitransitiolämpötilaa korkeammalla lämpötila-alueella.

Voidaan havaita, että esimerkin 2 hiukasmaista hiilimateriaalia ja yhdistävää reagenttia sisältävän elastomeerimateriaalin tan delta -arvot ovat lasitransitiolämpötilan yläpuolella alemmat kuin viitteen, jossa käytetään N660-hiilimustaa, minkä vuoksi tästä materiaalista valmistetun renkaan vierintävastuksen voidaan olettaa olevan suhteessa alhaisempi.

	tan delta 60 °C	tan delta 0 °C
Viite N660	0,1020	1,4342
Esimerkki 12 A	0,1035	1,4023
Esimerkki 12 B	0,0840	1,6208

Taulukko 8

Kuviosta 2 ilmenee myös, että esimerkin 12B tan delta -arvo on 0 °C:n lämpötilassa korkeampi kuin viitteen, mikä mahdollistaa esimerkin 12B seoksesta valmistetulla renkaalla olevan todennäköisesti parempi märkäpito.

Vertaileva esimerkki 13 kumituotteiden valmistamiseksi käsittelemätöntä ligniiniä sisältävästä SBR-materiaalista

Tekniikan tason mukaan käsittelemätöntä ligniiniä on jo käytetty kumiseoksissa. Seuraavassa vertailevassa esimerkissä näytetään käsittelemättömän ligniinin ja esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin erilainen vaikutus kumiseokseen.

Taulukon 2 ligniiniä 3 johdetaan kumiseokseen täyteaineena vertailun vuoksi ja seos vulkanoidaan muiden lisäaineiden avulla. Kumiseoksen koostumus vastaa esimerkin 12B koostumusta, jossa tosin käytetään käsittelemätöntä ligniiniä 3 esimerkin 2 hiukasmaisen hiilimateriaalin sijasta. Esimerkin 13 kumiseos silloitetaan vulkanointiprosessilla, jota yleensä käytetään käytettäessä silikaa yhdessä Si69:n kanssa.

Tensiilin testin rasisus-venymäjakauma tuotettujen kumituotteiden kumitekniisten ominaisuuksien esimerkkinä kuvataan kuvion 3 kaaviossa yhdessä esimerkkien 12A ja 12B tulosten kanssa.

- 5 Voidaan havaita, että käytettäessä yhdistävänä reagenttina silaania Si69, käsittelemättömän ligniinin (esimerkki 13) vaikutus kumiseokseen on huomattavasti heikompi kuin esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin sinällään aiheuttama vaikutus (esimerkki 12A) ja erityisesti se on huomattavasti pienempi kuin esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin vaikutus silaanin S169 (esimerkki 12B) kanssa.

10

Esimerkki 14 esimerkin 2 tuotteen ^{14}C -pitoisuuden määrittämiseksi

Esimerkin 2 materiaalin ^{14}C -pitoisuuden määrittämiseksi materiaali toimitettiin Poznań Radiocarbon Laboratoryyn, A. Mickiewicz Universityn säätiö, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań. Käytetyn menetelmän kuvaa laboratorion johtaja Tomasz Goslar laitoksen Internet-

15

Menetelmä ^{14}C -iänmäärittämisen tekemiseksi AMS-tekniikalla seuraavia vaiheita käyttäen:

kemiallinen esikäsittely

CO_2 :n tuotanto ja muuntaminen grafiitiksi

20

^{14}C -mittaus AMS-tekniikalla

^{14}C -iän laskeminen ja kalibrointi

Kemiallisen esikäsittelyn menetelmien periaatteet kuvataan julkaisussa Brock et al., 2010, Radiocarbon, 52, 102–112.

25

Kasvien jäämien näytteet käsitellään käyttäen 1 M HCl (80 °C, 20+ min), 0,025–0,2 M NaOH (80 °C) ja sitten 0,25 M HCl (80 °C, 1 h). Kullakin reagentilla käsittelyn jälkeen näyte pestään deionisoidulla vedellä (Millipore), kunnes pH = 7. Ensimmäisessä HCl-käsittelyssä käytetään pidempää aikaa (20+), kun näytteessä muodostuu vielä kaasukuplia. NaOH-käsittelyvaihe toistetaan useita kertoja, yleensä siihen asti, että NaOH-liuos ei enää värjäy (liuoksen värjäytyminen aiheutuu NaOH-liuokseen liuenneista humusperäisistä hapoista), mutta NaOH-käsittely pysäytetään, kun havaitaan näytteen täydellisen liukenemisen riski.

30

Jos näyte on orgaaninen, CO_2 tuotetaan polttamalla näyte.

35

Näytettä poltetaan suljetussa kvartsiputkessa (tyhjiössä) CuO:n ja Ag-villan kanssa 900 °C:n lämpötilassa 10 tunnin ajan. Seuraavaksi tuotettu kaasu (CO₂ + höyry) kuivataan tyhjiölaitteessa ja pelkistetään vedyllä (H₂) käyttämällä katalyyttinä 2 mg Fe-jauhetta. Tästä saatu hiilen ja raudan seos puristetaan erityiseen alumiinipitimeen, joka kuvataan julkaisussa

5 Czernik J., Goslar T., 2001, Radiocarbon, 43, 283–291. Vakionäytteet tuotetaan samalla tavalla, esimerkiksi näytteet, jotka eivät sisällä ¹⁴C-hiiltä (hiili tai IAEA C1 Carraran marmori) ja ”kansainvälisen nykyaikaisen ¹⁴C-standardin” näytteet (oksaalihappo II).

Tässä kuvatut mittaukset tehdään A. Mickiewicz Universityn AMS ¹⁴C -laboratoriossa

10 Poznanissa.

Hiilinäytteen ¹⁴C-pitoisuus mitataan Compact Carbon AMS -spektrometrillä (valmistaja: National Electrostatics Corporation, USA), joka kuvataan artikkelissa Goslar T., Czernik J., Goslar E., 2004, Nuclear Instruments and Methods B, 223–224, 5–11. Mittaus perustuu ¹⁴C-,

15 ¹³C- ja ¹²C-ionisäteiden intensiteetteihin, jotka mitataan kullekin näytteelle ja kullekin standardille (nykyinen standardi: ”Oksaalihappo II” ja standardin mukaiselle hiilelle, jossa ei ole ¹⁴C-hiiltä (”tausta”). Kussakin AMS-erässä mitataan 30–33 iältään tuntematonta näytettä vuorotellen 3–4 nykyisen standardin mukaisen näytteen ja 1–2 taustanäytteen mittausten kanssa. Orgaanisten näytteiden iänmäärittämisessä hiili edustaa taustaa.

Tavanomainen ¹⁴C-ikä lasketaan käyttämällä isotoopin fraktioitumista (julkaisun Stuiver, Polach 1977, Radiocarbon 19, 355 mukaan), AMS-spektrometrillä samanaikaisesti määritettävän ¹⁴C/¹²C-suhteen kanssa määritettävän ¹³C/¹²C-suhteen perusteella (huomautus: mitatut δ¹³C-arvot riippuvat isotoopin fraktioitumisesta CO₂-pelkistytksen aikana ja isotoopin

25 fraktioitumisesta AMS-spektrometrissä, eikä niitä voi sellaisenaan verrata δ¹³C-arvoihin, jotka määritetään kaasunäytteistä tavanomaisissa massaspektrometreissä). Lasketun ¹⁴C:n iän epätarkkuus määritetään laskutoimituksen tilastotietojen tuottaman epävarmuuden sekä yksittäisten ¹⁴C/¹²C-tulosten hajonnan (vakiopoikkeaman) avulla. Lisäksi vakionäytteille mitattujen ¹⁴C/¹²C-suhteiden epävarmuudet otetaan huomioon. Tavanomaisen ¹⁴C-iän 1-sigma epävarmuus, joka ilmaistaan raportissa, on mittauksen absoluuttisen epävarmuuden paras approksimaatio.

¹⁴C-ikä kalibroidaan OxCal ohjelman versiolla 4.2 (2014), jonka perustiedot kuvataan julkaisussa Bronk Ramsey C., 2001, Radiocarbon, 43, 355–363, kun taas nykyinen versio

35 kuvataan julkaisussa Bronk Ramsey C., 2009, Radiocarbon, 51, 337–360 ja Bronk Ramsey C. ja Lee S., 2013, Radiocarbon, 55, 720–730. Kalibrointi tehdään uusimman ¹⁴C-

kalibrintikäyrän mukaisesti, siis INTCAL13 (Reimer P.J., et al. 2013, Radiocarbon, 55(4), 1869–1887).

- 5 Analyysistä saadaan hiilinäytteen ikä arkeologista käyttöä varten. Mittaustulos voidaan kuitenkin ilmaista myös ominaisaktiivisuutena. Esillä olevassa tapauksessa esimerkin 2 materiaalin analyysi tuotti arvoksi $243,30 \pm 0,52$ Bq/kg eli Bq/kg hiiltä ominaisaktiivisuudeksi.

Esimerkki 15 kumituotteiden valmistamiseksi SBR-materiaalista esimerkin 2 hiukkasmaisella hiilimateriaalilla funktionaaliset ryhmät peittävän reagentin läsnä ollessa:

- 10 Esimerkinomaisen suoritusmuodon 2 mukaisesti tuotettu hiilimateriaali johdetaan täyteaineeksi kumiseokseen ja vulkanoidaan muiden lisäaineiden avulla. Kumiseoksen koostumus ja sen käsittely vastaa esimerkkiä 12B (taulukko 7), jossa silaanin S169 tilalla on kuitenkin vastaava moolimäärä trietoksimetyylisilaania, joka vastaa 1,06 phr:n käyttöä. Myös lisäkäsittely on samantyyppinen kuin esimerkissä 12.

- 15 Trietoksimetyylisilaania ei voida liittää silloitukseen rikkisiltojen avulla. Se kuitenkin reagoi esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin pinnan kanssa kuluttamalla funktionaaliset ryhmät. Silaanin kanssa reagoivat funktionaaliset ryhmät korvataan ulkoisesti metyyliryhmillä, joka muokkaamattomaan aloitusmateriaaliin verrattuna aiheuttaa täyteaineen pinnan
20 muuttumisen yhdensopivaksi epäpolaarisen kumimatriisin kanssa.

- Esimerkiksi esillä olevan keksinnön mukainen hiilimateriaali trietoksimetyylisilaanilla käsiteltynä tuottaa kumiin suuremman tensiilin lujuuden kuin ilman silaania käytetty hiilimateriaali, mutta se on odotetusti heikompaa kuin hiilimateriaali yhdessä yhdistävän silaanin Si69 kanssa.

- 25 Tensiilin testin rasitus-venymäjakauma tuotettujen kuvion 4 kumituotteiden kumitekniesten ominaisuuksien esimerkkinä ilmaisee, että valituissa kumijärjestelmissä ja valituissa käyttökohteissa saattaa olla edullista peittää funktionaaliset ryhmät.

- 30 Esimerkit 16 A ja B ja viite-esimerkki kumituotteiden valmistamiseksi esimerkin 2 hiukkasmaista hiilimateriaalia tai hiilimustaa N660 sisältävästä NR/BR-materiaalista:

Esimerkinomaisen suoritusmuodon 2 mukaisesti tuotettu hiilimateriaali johdetaan täyteaineeksi NHR- ja BR-seokseen ja vulkanoidaan muiden lisäaineiden avulla.

- Tapauksessa A ja viitteen tapauksessa valmistellaan aluksi NR:n ja BR:n seos (esisekoitus) sisäisessä sekoittimessa (Haake Rheomix 600P, ThermoFischer Scientific, Karlsruhe) 120 °C:n aloituslämpötilassa, jonka jälkeen siihen sekoitetaan vastaavaa täyteainetta ja muita komponentteja. Esimerkin B tapauksessa taas valmistellaan sisäisessä sekoittimessa BR:n ja
- 5 täyteaineen pääerä (aloituslämpötila 35 °C, pyörintänopeus 60 min⁻¹), jota sen jälkeen käsitellään edelleen NR:llä ja lopuilla komponenteilla (myös sisäisessä sekoittimessa, aloituslämpötila 120 °C, pyörintänopeus 60 min⁻¹). Kummankin käsittelyvariantin koostumuksen määrät ovat samat.
- 10 Tensiilin testin rasitus-venymäjakaumat esimerkeistä A ja B saatujen kumituotteiden kumiteknisten ominaisuuksien esimerkkinä kuvataan kuvion 5 kaaviossa. Siit ilmenee, että NR/BR-seoksissa esillä olevan keksinnön mukaista hiilimateriaalia voidaan käyttää vahvistuksena. Lisäksi voidaan havaita, että käsittelyjärjestyksellä on vaikutusta täyteaineen suorituskykyyn vastaavasta NR/BR-kumiseoksesta valmistetuissa tuotteissa silloitetussa
- 15 tilassa. Tällä tavalla voidaan vaikuttaa kimmokertoimeen ja tensiiliin lujuuteen.

Esimerkit 17 A ja B ja viite-esimerkki kumituotteiden valmistamiseksi esimerkin 4 hiukkasmaista hiilimateriaalia tai hiilimustaa N990 sisältävästä NBR-materiaalista.

- Esimerkinomaisen suoritusmuodon 4 mukaisesti tuotettu hiilimateriaali johdetaan
- 20 täyteaineeksi NBR-materiaaliin ja vulkanoidaan muiden lisäaineiden avulla, mutta ilman yhdistävää reagenttia. Kumiseoksen koostumus kuvataan taulukossa 9.

	Viite	A	B
Perburan 3945	100,0	100,0	100,0
ZnO	5,0	5,0	5,0
Steariinihappo	1,0	1,0	1,0
Mesamoll II	15,0	15,0	15,0
Talkki	80,0	80,0	80,0
N 500	30,0	30,0	30,0
N 990	80,0	40,0	
Esimerkin 4 materiaali		40,0	80,0
Vulkanox 4010	3,0	3,0	3,0

Rikki	0,5	0,5	0,5
MBTS	1,0	1,0	1,0
TMTD	3,0	3,0	3,0

Taulukko 9

- Seokset valmistellaan Haake Rheomix 600 -sekoittimessa (tangentialinen roottorin geometria, 78 cm³) aloituslämpötilan ollessa 40 °C roottorin nopeudella 100 min⁻¹. Aluksi NBR-
- 5 polymeeriä sekoitetaan 2 minuuttia, sitten steariinihapon, ZnO:n, mahdollisen esimerkin 4 materiaalin ja talkin lisäämisen jälkeen 2 minuuttia, mahdollisen N990:n ja Mesamoll II: lisäämisen jälkeen vielä 4 minuuttia, antioksidantit vielä 3 minuuttia, ja vulkanointikemikaalit vielä 2 minuuttia. Ihanteellinen vulkanointiaika määritettiin *kumiprosessin analysointilaitteella* ja seosta vulkanoitiin 160 °C:n lämpötilassa minuuttiarvolla ($t_{90} + 1/\text{mm}$ kerrospaksuutta kohti).
- 10 Shore A -kovuus määritettiin standardilla DIN 53505: 2000-08, tensiili testi standardin DIN 53504:2009-10 mukainen ja varastointi 72 h ajan 70 °C:n lämpötilassa Lubrizol OS 206304 -öljyssä standardin DIN ISO 1817:2008-08 mukaisesti.
- 15 Tämä tuotti taulukon 10 mukaiset arvot.

Esimerkki	Viite	A	B
Shore A -kovuus	83	84	85
Tensiili lujuus (MPa)	9,9	11,1	11,4
Venymä murtumispisteessä (%)	235	253	248
Kimmokerroin (MPa) 50 %	4,7	5,3	5,6
100 %	6,6	7,5	8,0
200 %	9,7	10,8	11

Taulukko 10

On ilmeistä, että N 990:n osittainen tai täydellinen korvaaminen esimerkin 4 mukaisella esillä olevan keksinnön mukaisella hiilimateriaalilla yhdistävää reagenttia lisäämättä tuottaa tensiilissä testissä vastaavia tai jopa hieman parempia tuloksia, katso kuvio 6. Sama koskee arvojen vaihtelua öljyssä säilyttämisen jälkeen taulukossa 11 kuvatulla tavalla. N 990:n kaltaisia epäaktiivisia hiilimustia korvattaessa esillä olevan keksinnön mukaisen hiilimateriaalin käyttö esimerkin 4 mukaisessa laadussa riittää tuottamaan verrattavissa olevat arvot ilman yhdistävän reagentin käyttöä.

10

Muutokset moottoriöljyssä 72 h / 70 °C säilyttämisen jälkeen:	Viite	A	B
painoprosentteina	-2,6	-2,6	-2,7
tilavuusprosentteina	-3,4	-3,3	-3,3
kovuutena	+3	+3	+3
tensiilin lujuuden prosentteina	+6	+12	+11
pituutena murtumispisteessä (%)	-9	-6	-10

Taulukko 11

Suojavaatimukset

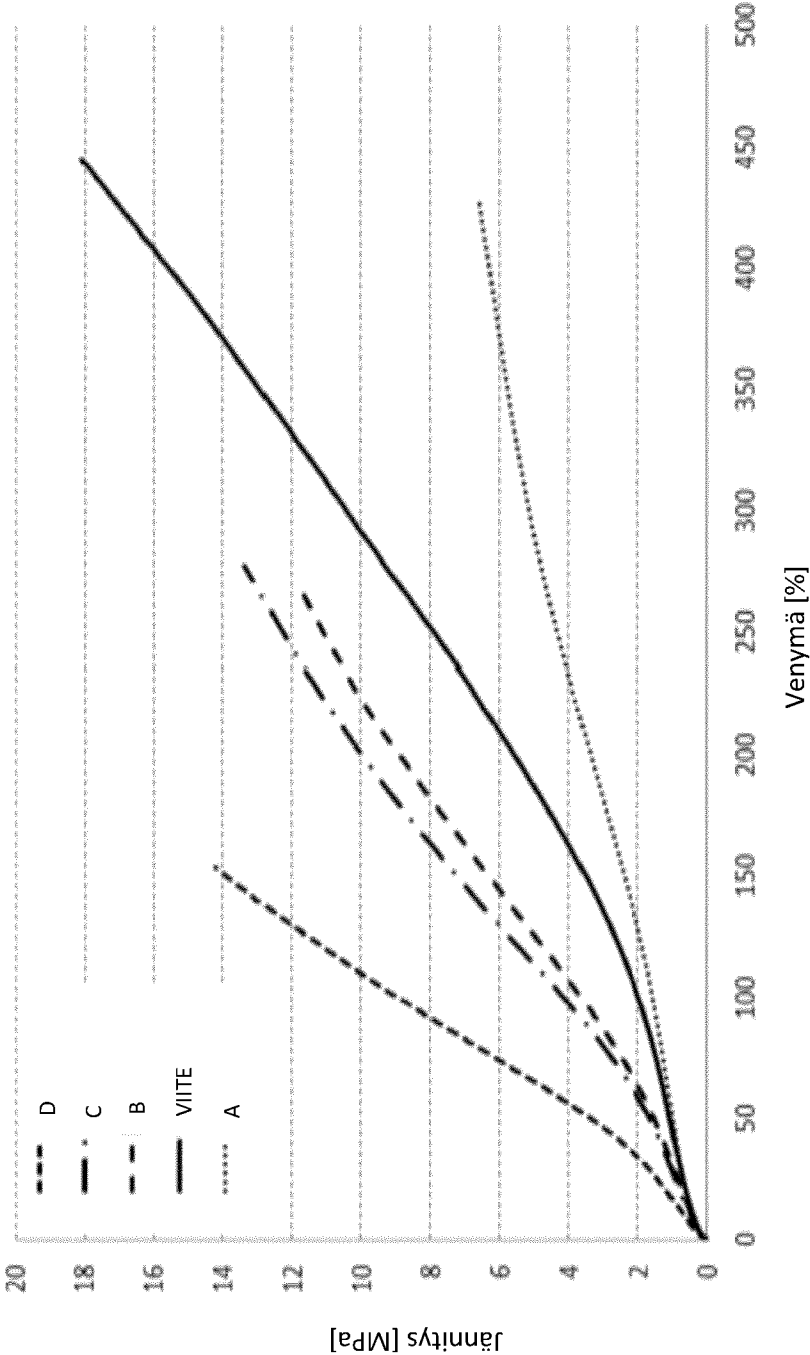
- 5 1. Ilmarengas, **tunnettu** vulkanoidusta kumiseoksesta, joka käsittää seuraavia aineksia: vähintään yhtä kumimateriaalia ja hiukasmaista hiilimateriaalia, joka on peräisin hydrotermisesti karbonoidusta ligniinipitoisesta biomassasta, jossa hiukasmaisen hiilimateriaalin tilastollinen pinta-alan paksuus (STSA) on vähintään 5 m²/g ja enintään 200 m²/g.
- 10 2. Suojavaatimuksen 1 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että ligniiniä sisältävä biomassa on puuta.
- 15 3. Jonkin suojavaatimuksen 1 ja 2 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen hiilimateriaalin on hydrotermisesti karbonoitua ligniiniä.
4. Jonkin suojavaatimuksen 1–3 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen hiilimateriaalin tuh kattomaan hiilimateriaaliin perustuva hiilipitoisuus on 60–80 paino-%.
- 20 5. Jonkin suojavaatimuksen 1–4 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen hiilimateriaalin öljynabsorptioluku (OAN) on välillä 50 ml/100 g – 150 ml/100 g.
- 25 6. Jonkin suojavaatimuksen 1–5 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen hiilimateriaalin ¹⁴C-pitoisuus on yli 0,20 Bg/g ja alle 0,45 Bg/g.
7. Jonkin suojavaatimuksen 1– 6 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että ainesosat edelleen käsittävät silaanipohjaista yhdistävää reagenttia.
- 30 8. Jonkin suojavaatimuksen 1–7 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen hiilimateriaalin BET-pinta-ala on enintään 20 % erilainen kuin STSA-pinta-ala.

9. Jonkin suojavaatimuksen 1–8 mukainen ilmarengas, **tunnettu** siitä, että hiukkasmainen hiilimateriaali on täyteaine.

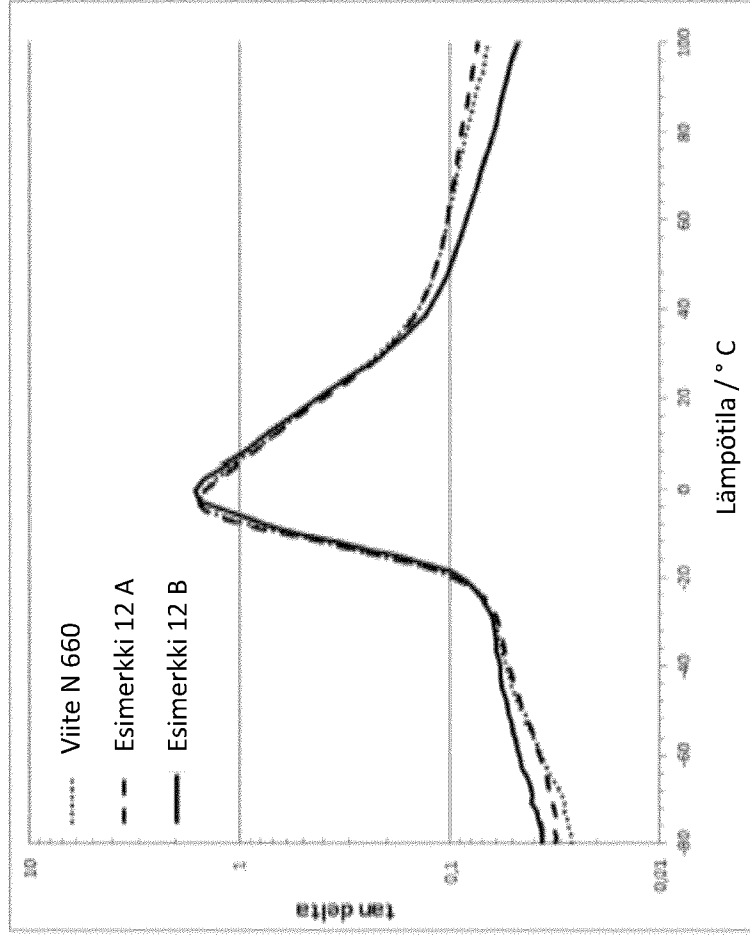
Skyddskrav

1. Luftring, **kännetecknad** av en vulkaniserad gummiblandning, som omfattar följande beståndsdelar: åtminstone ett gummimaterial och ett partikelformigt kolmaterial, som härstammar från hydrotermiskt karboniserad ligninhaltig biomassa, varvid det partikelformiga kolmaterialets statistiska tjockleksyta (STSA) uppgår åtminstone till 5 m²/g och maximalt till 200 m²/g.
5
2. Luftring i enlighet med skyddskrav 1, **kännetecknad** av att den lignin-innehållande biomassan utgörs av trä.
10
3. Luftring i enlighet med något av skyddskraven 1 och 2, **kännetecknad** av att det partikelformiga kolmaterialet utgörs av hydrotermiskt karboniserat lignin.
4. Luftring i enlighet med något av skyddskraven 1–3, **kännetecknad** av att det partikelformiga kolmaterialets kolhalt baserad på askfritt kolmaterial uppgår till 60–80 vikt-%.
15
5. Luftring i enlighet med något av skyddskraven 1–4, **kännetecknad** av att det partikelformiga kolmaterialets oljeabsorptionsvärde (OAN) ligger i intervallet 50 ml/100 g – 150 ml/100 g.
20
6. Luftring i enlighet med något av skyddskraven 1–5, **kännetecknad** av att det partikelformiga kolmaterialets ¹⁴C-halt ligger över 0,20 Bg/g och under 0,45 Bg/g.
25
7. Luftring i enlighet med något av skyddskraven 1– 6, **kännetecknad** av att beståndsdelarna vidare omfattar ett silanbaserat kopplingsreagens.

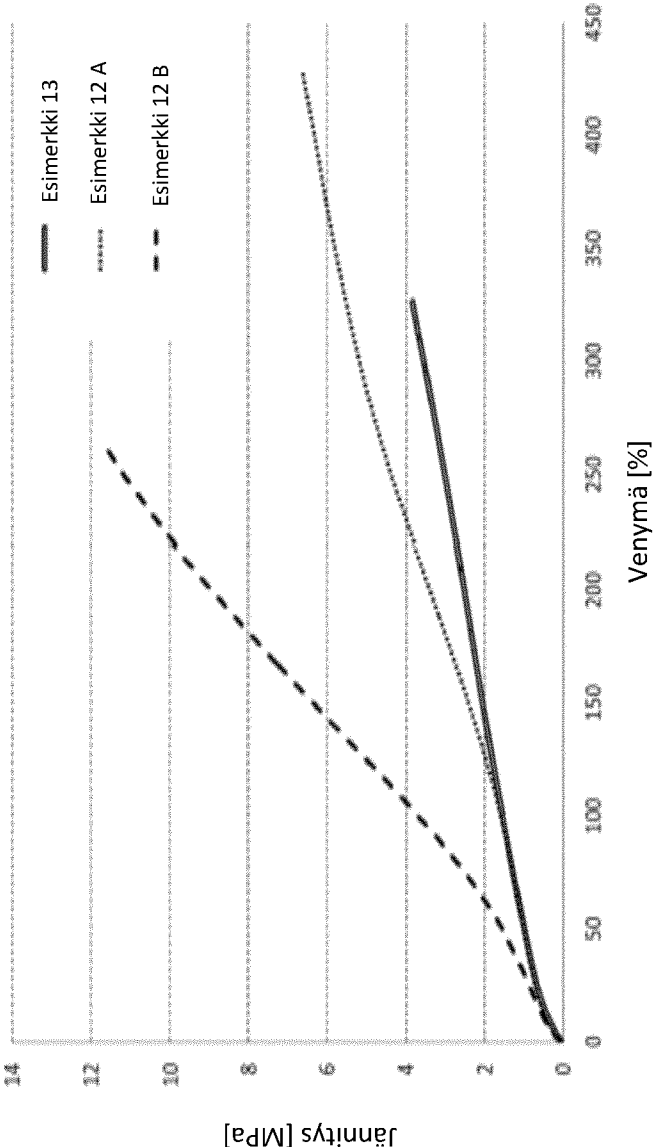
8. Lufttring i enlighet med något av skyddskraven 1–7, **kännetecknad** av att det partikelformiga kolmaterialets BET-yta skiljer sig maximalt 20 % från STSA-ytan.
9. Lufttring i enlighet med något av skyddskraven 1–8, **kännetecknad** av att det
- 5 partikelformiga kolmaterialet är ett fyllnadsmaterial.



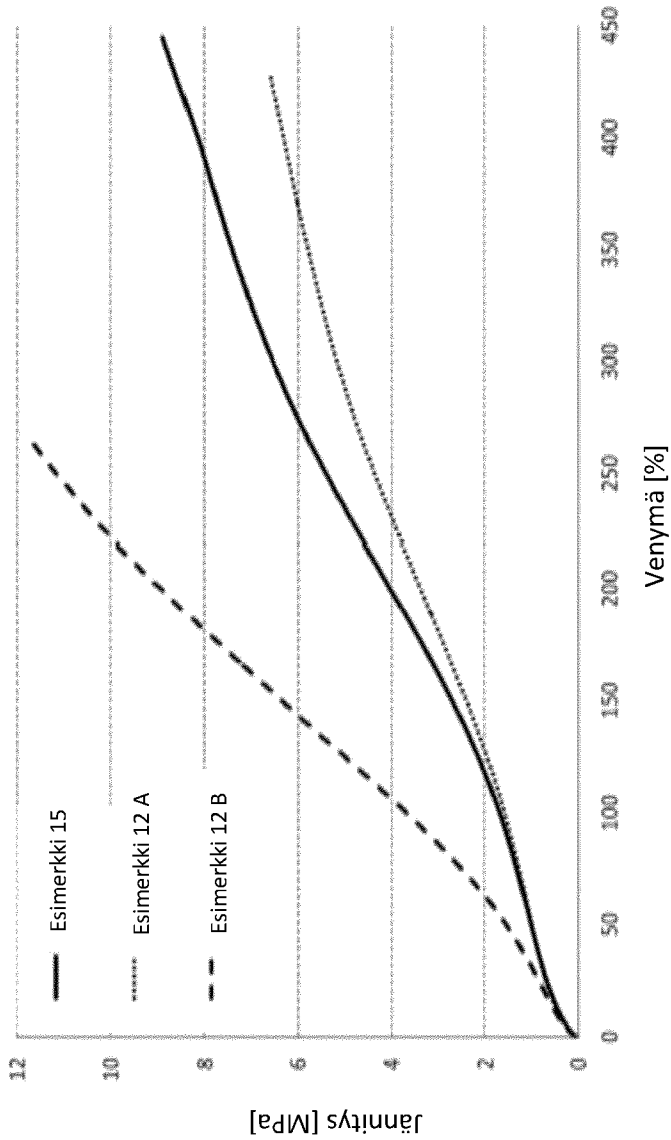
KUVIO 1



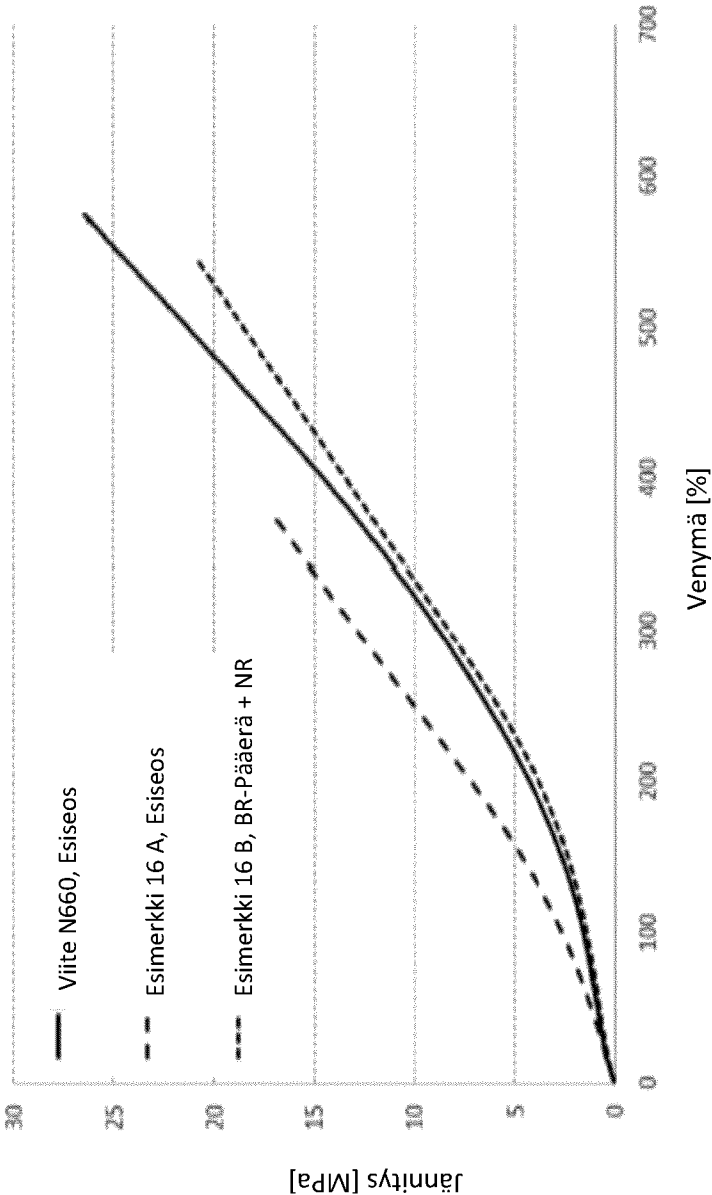
KUVIO 2



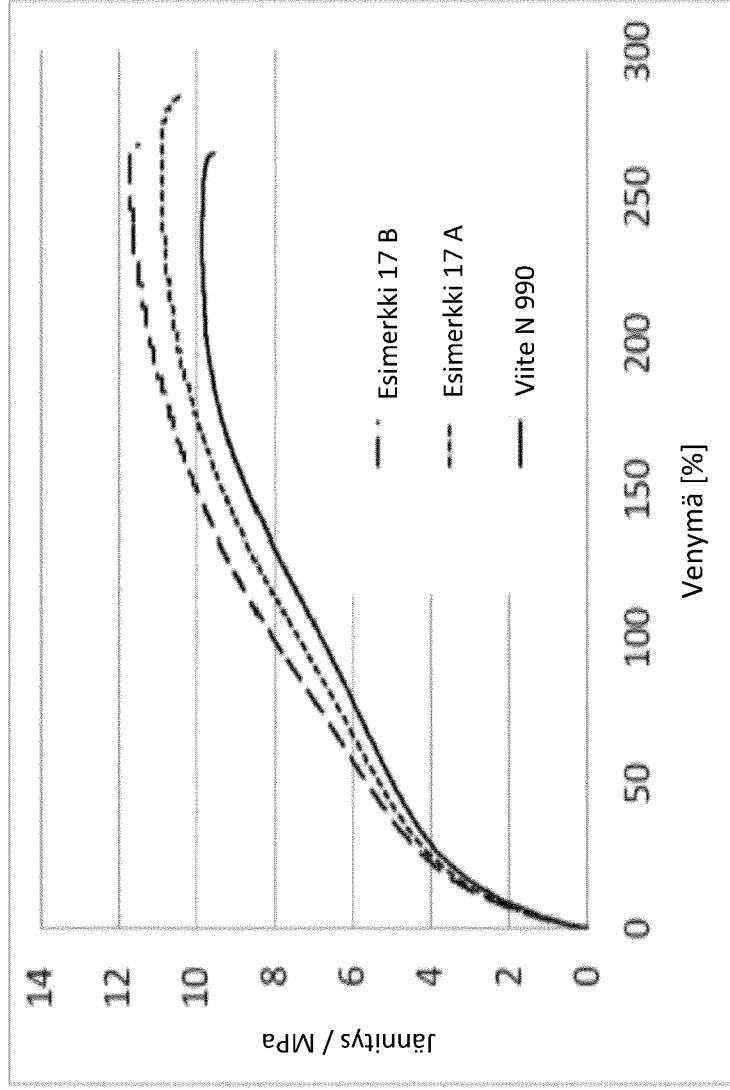
KUVIO 3



KUVIO 4



KUVIO 5



KUVIO 6