

## Opgave A

Geachte kandidaat,

5                   Hierbij gaat een beschrijving van een uitvinding van uw cliënt en twee documenten uit de stand der techniek.

10                   Het doel van deze opgave is om een beschrijvingsinleiding en een set conclusies op te stellen die uw cliënt een zo breed mogelijke bescherming biedt voor de door hem gewenste doeleinden, en die een goede kans heeft om bij een eventuele nietigheidsactie ongewijzigd in stand te blijven. Indien u meent dat er sprake is van niet-eenheid dient u dit  
15                   aan te geven door ten minste één onafhankelijke conclusie op te stellen en aan te geven waarom deze nieuw en inventief is en geen eenheid met de andere conclusies vormt. De stand van de techniek voor zover bekend wordt gevormd door twee octrooien van bandenfabriek XYZ, waarvan de relevante delen zijn bijgevoegd als Annex I en II.

Uw klant heeft een uitvinding gedaan met betrekking tot een rubbersamenstelling die bedoeld is om te dienen als verbindingsrubber voor het vervaardigen van een nieuwe band, als verbindingsrubber voor het opnieuw aanbrengen van een loopvlak op een versleten band of als reparatierubber voor de reparatie van een beschadigde band.

5

De uitvinding betreft ook een werkwijze voor het vulkaniseren van deze rubbersamenstelling, door welke werkwijze een verbinding tussen twee rubberdelen kan worden gevormd.

10

Twee belangrijke werkwijzen om banden te maken, te repareren of te herstellen zijn bekend:

15

De eerste werkwijze, "hete vulkanisatie", bestaat uit het plaatsen van een "verbindingsrubber" tussen een ruw loopvlak en het karkas. Daarna wordt het ruwe loopvlak op de band in een matrijs, onder druk bij een temperatuur van ongeveer 150°C, van een loopvlakprofiel voorzien. Deze werkwijze is alleen geschikt voor het maken van nieuwe banden.

20

De tweede werkwijze is wezenlijk anders. Bij deze werkwijze worden tot nu toe andere vulkanisatiesystemen gebruikt. Deze werkwijze noemt men "koude vulkanisatie"; de vulkanisatie wordt uitgevoerd bij een relatief lage temperatuur van minimaal 95° C en maximaal 140° C, en in het bijzonder tussen 95° C en 115° C. De werkwijze is geschikt voor het repareren of herstellen van banden.

25

Bij deze koude-vulkanisatiemerkwijze wordt een ruwe laag van een rubbersamenstelling gebracht tussen het karkas, dat van het oude loopvlak is ontdaan, en een deels uitgehard vervangingsloopvlak dat voorzien is van een profiel. Deze ruwe laag is bedoeld om de verbinding tussen twee rubberlagen (karkas en loopvlak) na uitharden bij lage temperatuur te geven. Zulke rubbersamenstellingen worden daarom gewoonlijk als "verbindingsrubbers" aangeduid. Omdat het karkas en het vervangingsloopvlak al deels zijn gevulkaniseerd, moet de uithard-temperatuur bij het opnieuw aanbrengen van een loopvlak zo laag mogelijk zijn om de eigenschappen van de band niet nadelig te beïnvloeden.

30

Bij deze twee bekende vulkanisaties wordt een goede hechting van de verbindingsrubber aan de eventueel deels uitgeharde (pre-gevulkaniseerde) aangrenzende lagen verkregen door een hoge mate van vulkanisatie. Voor deze verbindingsrubbers is het daarom noodzakelijk om vulkanisatiesystemen te gebruiken die zeer reactief zijn om zo te  
5 garanderen dat hoge uithardsnelheden en een hoge vulkanisatiegraad worden verkregen bij zowel hete als koude vulkanisatie. Deze eigenschappen van het vulkanisatiesysteem zijn onmisbaar om de productiviteit en kwaliteit te verbeteren.

Voor verbindingsrubbers die gebruikt worden bij het herstellen of repareren van  
10 banden is het bovendien noodzakelijk dat deze vulkanisatiesystemen niet resulteren in voortijdige vulkanisatie van de verbindingsrubbers bij de temperaturen die worden gebruikt bij de normale opslag of transport daarvan. Het is niet ongebruikelijk dat banden-  
werkplaatsen verbindingsrubbers op voorraad hebben; deze kunnen enkele weken tot enkele maanden in het magazijn liggen. Bij verbindingsrubbers voor hete vulkanisatie is  
15 de stabiliteit minder belangrijk omdat deze niet in een werkplaats, maar in een bandenfabriek worden gebruikt waar het vulkanisatiesysteem meestal kort van tevoren gemaakt kan worden. Vulkanisatiesystemen die zeer reactief zijn bij het uitharden zijn vaak als zodanig instabiel in de verbindingsrubbers.

20 De laatste jaren zijn er nieuwe eisen van toxicologische aard gekomen die gebaseerd zijn op de strikte Europese regels die een grens stellen aan de hoeveelheid carcinogene nitrosaminen die bij de opslag en bij het uitharden in bandenreparatie-  
werkplaatsen en bandenfabrieken mag vrijkomen.

25 In de bandenindustrie worden namelijk vulkanisatieversnellers gebruikt waaruit zeer vaak nitrosaminen ontstaan zoals N-nitrosomorfoline, N,N-dimethylnitrosamine, en N,N-diethylnitrosamine. Deze nitrosaminen vormen zich uit de ontledingsproducten van de vulkanisatieversnellers.

30 Het doel van de uitvinding is om te voorzien in vulkanisatiesystemen voor rubbersamenstellingen in het algemeen en voor verbindingsrubbers in het bijzonder met uitgangsstoffen die geen carcinogene nitrosaminen geven.

De rubbersamenstellingen, die in het bijzonder zijn bedoeld voor het gebruik als verbindingsrubbers, bevatten volledige vulkanisatiesystemen. Dat wil zeggen, zij bevatten zowel vulkanisatiemiddelen als vulkanisatieversnellers. Zij moeten zowel met hoge efficiëntie snel uitharden als ook een uitstekende ruwe stabiliteit hebben onder de normale omstandigheden van bewaren, opslag en vervoer. Verder moeten ze vrij zijn van verbindingen of ingrediënten die als uitgangsstof dienen voor de vorming van carcinogene nitrosaminen.

In de literatuur zijn volledige zwavelhoudende vulkanisatiesystemen voor het uitharden bekend.

Het is bekend dat combinaties gevormd uit ultra-versnellers van de thiuram- of dithiocarbamaatfamilie en derivaten van benzothiazool een hoge reactiviteit hebben.

Desalniettemin kan de hoge reactiviteit van deze producten voor het uitharden van de rubbersamenstellingen leiden tot een aanzienlijke voortijdige vulkanisatie (prevulkanisatie) bij gematigde temperaturen die overeen kunnen komen met de temperaturen die gebruikt worden bij transport of opslag.

Verder geven veel voor vulkanisatie geschikte thiuram- en dithiocarbamaatderivaten uitgangsstoffen voor carcinogene nitrosaminen.

Volledige vulkanisatiesystemen die een goede weerstand hebben tegen prevulkanisatie en dus een uitstekende stabiliteit hebben in ruwe rubbersamenstellingen zijn ook bekend. De beperkte reactiviteit van deze bekende systemen resulteren echter in het algemeen tot lage uithardsnelheden, met name bij koude vulkanisatie.

Dus is er in de stand van de techniek geen volledig vulkanisatiesysteem bekend dat geen uitgangsstoffen bevat die nitrosaminen kunnen geven en die tegelijkertijd voldoet aan de eisen van:

- het snel uitharden bij zowel hete als koude vulkanisatie, en
- het geven van een hoge vulkanisatieopbrengst na uitharden ook bij lage temperatuur, en

- het hebben van een goede stabiliteit bij opslag bij omgevingstemperatuur (20-40° C).

5 De onderhavige uitvinding voorziet nu in een samenstelling en een werkwijze die het mogelijk maken om de combinatie van de hiervoor genoemde voordelen bij het gebruik van niet-toxische verbindingen te verkrijgen.

10 De samenstelling omvat stoffen, die geen uitgangsstof voor carcinogene nitrosaminen zijn, en ten minste één rubber. De samenstellingen die in staat zijn om vulkanisatie te geven worden gekozen uit de volgende vulkanisatiesystemen (hoeveelheden in phr = gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen rubber):

- a) 2-4 phr zwavel; en
- b) 0,8 -2 phr van ten minste één vulkanisatie-versneller gekozen uit benzothiazyl-disulfide en mercaptobenzothiazool; en/of
- 15 c) 0,2-1 phr van ten minste één ultra-versneller gekozen uit tetrabenzylthiuram-disulfide en zinkdibenzylthiocarbamaat; en/of
- d) 0,1 – 0,5 phr van ten minste één vulkanisatie-activator gekozen uit een guanidine en een amine-condensaat.

20 De rubber kan elk willekeurig rubber zijn en bijvoorbeeld worden gekozen uit natuurrubber, of synthetische rubbers zoals butylrubber, PEDM-rubber, polyisopreen, polybutadieen, styreen-butadieen, styreen-isopreen, butadieen-isopreen-copolymeren, styreen-butadieen-isopreen-terpolymeren, en dergelijke. In tegenstelling tot de andere genoemde rubbers die onverzadigd zijn, zijn butylrubber en PEDM-rubber verzadigde

25 rubbers, die langzamer vulkaniseren en daarom ongeschikt zijn voor gebruik in de koude vulkanisatie bij een temperatuur van tussen 95°C en 140°C. De werkwijze volgens de uitvinding bestaat in het vulkaniseren van deze samenstelling om twee stukken rubber met elkaar te verbinden, in het bijzonder bij het vervaardigen, herstellen, of repareren van banden.

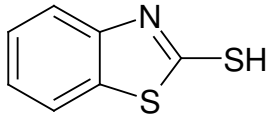
30 De samenstelling van de uitvinding kan verder de gebruikelijke vulstoffen en additieven omvatten zoals bijvoorbeeld roetzwart, siliciumdioxide, zinkoxide, stearine-oxide, kobaltzouten, harsen, beschermmiddelen, en in het bijzonder antioxidantia, oliën, en kleefmiddelen.

De uitvinding wordt aan de hand van de volgende voorbeelden toegelicht.

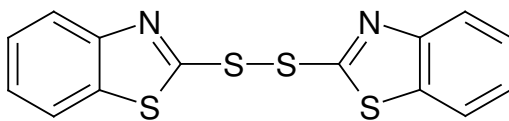
De betekenis van de afkortingen van de op zich bekende verbindingen is hieronder aangegeven, samen met de overeenkomstige chemisch formules.

5

MBT: mercaptobenzothiazool (vulkanisatie-versneller)

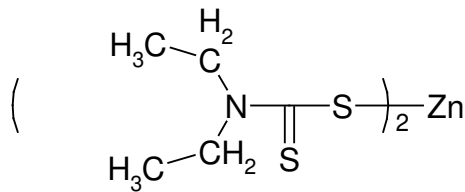


MBTS: benzothiazyldisulfide (vulkanisatie-versneller)

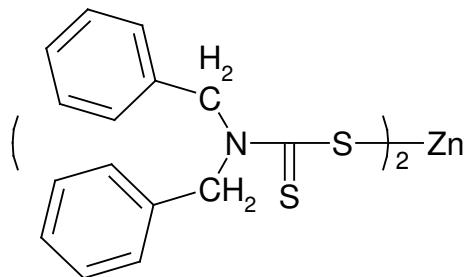


10

ZDEC: zinkdiethyldithiocarbamaat (ultra-versneller)

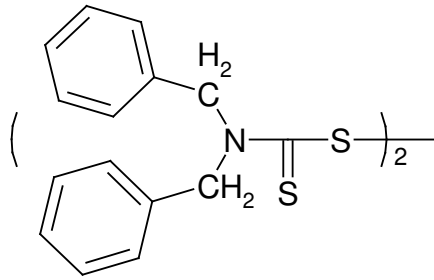


ZBEC: zinkdibenzoyldithiocarbamaat (ultra-versneller)

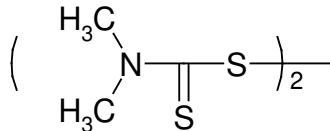


15

TBZTD: tetrabenzylthiuramdisulfide (ultra-versneller)

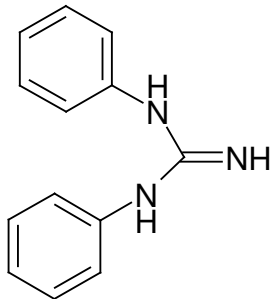


TMTD: tetramethylthiuramdisulfide (ultra-versneller)

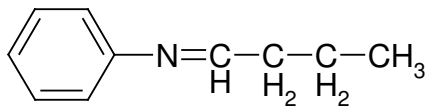


5

DFG: difenylguanidine (vulkanisatie-activator)



BA Condensaat: butyraldehyde-aniline-condensaat (vulkanisatie-activator)



10

## DEFINITIES EN TESTEN

### Mooney-Plasticiteit

De Mooney-plasticiteit maakt het mogelijk om de verandering in de tijd van de stabiliteit van een ruw-rubbersamenstelling te meten. Voor dit doel wordt voor een gegeven samenstelling de Mooney-plasticiteit ML(1+4) afgeleid van de initiële samenstelling ten opzichte van de samenstelling die opslag heeft ondergaan bij 40°C gedurende 21 dagen. De meting van de Mooney-plasticiteit wordt beschreven in AFNOR Standaard NF-T 43-005 (November 1980).

De Mooney-plasticiteit wordt vermeld als ML(1+4), uitgedrukt in "Mooney-eenheden" (M.U.): 1 M.U.=0,083 newton.meter (N.m).

Deze stabiliteitsverandering wordt gegeven door de Mooney-delta die is gedefinieerd door de relatie:

$$\text{Mooney-delta} = \text{ML}(1+4) \text{ na opslag} - \text{initiële ML}(1+4)$$

Hoe kleiner deze Mooney-delta-waarde hoe stabiel de samenstelling.

- 5 Samenstellingen met een Mooney-delta groter dan 10 hebben een te slechte opslagstabiliteit en zijn daardoor ongeschikt voor herstel en reparatie.

### Vulkanisatiesnelheid

10 Deze wordt uitgedrukt als t<sub>99</sub>: vulkanisatietijd in minuten om een vulkanisatiegraad van 0,99 te verkrijgen. t<sub>99</sub> wordt bepaald d.m.v. een gebruikelijke oscillerende-rotorrheometer zoals beschreven in AFNOR Standard NF-T43-015 (augustus 1975). De metingen worden bij 110°C of 155°C uitgevoerd. Vulkanisatiesnelheden langer dan 1 uur worden als onaanvaardbaar langzaam beschouwd. Vulkanisatiesnelheden korter dan 0,5 uur zijn bijzonder goed.

15

### VOORBEELDEN

In de voorbeelden die volgen worden de vulkanisatiesystemen van de samenstellingen gegeven in phr, tenzij anders aangegeven.

20

#### Voorbeeld 1

Acht vulkanisatiesystemen werden gemaakt die in Tabel I zijn aangegeven als vulkanisatiesystemen 1-8.

Tabel I:

vulkanisatiesysteem:→	1	2	3	4	5	6	7	8
MBTS	0,11					0,11	0,11	0,11
MBT		0,11	0,11					
ZDEC		0,5				0,5		
TMTD	0,5							
TBZTD					0,25			0,5
ZBEC			0,5	0,5	0,25		0,5	
DFG	0,33	0,33		0,33	0,33	0,33	0,33	
BA condensaat								0,33
zwavel	3	3	3	3	3	3	3	3

25



Vulkanisatiesysteem 1 bevat TMTD, uitgangsstof voor carcinogeen dimethyl-nitrosamine.

Vulkanisatiesystemen 2 en 6 bevatten ZDEC, uitgangsstof voor carcinogeen diethylnitrosamine.

5 Vulkanisatiesysteem 3 bevat geen vulkanisatie-activator.

De andere vulkanisatiesystemen zijn geformuleerd met combinaties van versnellers en/of ultra-versnellers, en een vulkanisatie-activator, waarbij vulkanisatiesysteem 5 een mengsel van twee ultra-versnellers en een vulkanisatie-activator bevat.

10 Een illustratief rubberbasismengsel werd gemaakt met de volgende samenstelling (phr):

Natuurrubber:	100
Roetzwart:	47
Olie:	15
Zinkoxide:	5
Stearinezuur:	1
Antioxidant:	2

15 Aan dit basismengsel werden toegevoegd onoplosbaar zwavel, versnellers, en activators volgens de samenstellingen van Tabel I.

De resultaten worden in Tabel II gegeven

T

ABEL II

Vulkanisatiesysteem + basismengsel	1	2	3	4	5	6	7	8
ML (1 + 4) initieel	40,3	48,5	48	47,2	44,4	45	46,2	49
ML (1 + 4) na opslag	46,6	49,3	57,9	51,6	52,6	45,8	50,5	53,5
Mooney delta	4,3	0,8	3,9	4,4	8,2	0,8	4,3	4,5
t99 (110° C)	39	29	58	>60	40	24	36	30
t99 (155° C)	10	11	nd	>60	nd	10	8	9

nd = niet bepaald

Soortgelijke resultaten werden verkregen wanneer de ene vulkanisatie-versneller werd vervangen door de andere; de ene ultraversneller door de andere; en de ene vulkanisatie-activator door de andere, zolang de hoeveelheden maar in de in de beschrijvingsinleiding aangegeven trajecten blijven vallen.

Voorbeeld 2

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande dat ook andere rubbers dan natuurrubber werden gebruikt. De vulkanisatiesnelheden van deze samenstellingen uitgedrukt in t<sub>99</sub> worden in Tabel III gegeven.

Tabel III

vulkanisatiesysteem + basismengsel → rubbersoort ↓	t <sub>99</sub> (min bij 110° C)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
natuurrubber	39	29	58	>60	40	24	36	30
butylrubber	>60	>60	>60	nd	>60	>60	>60	>60
PEDM rubber	>60	>60	>60	nd	>60	>60	>60	>60
polyisopreen	39	44	>60	nd	34	34	46	40
polybutadieen	14	22	52	nd	33	11	16	20
styrene-butadieen	11	20	58	nd	30	15	13	17
styreen-isopreen	40	32	>60	nd	42	24	34	37
butadieen-isopreen copolymeer	37	31	>60	nd	38	22	40	35
styreen-butadieen- isopreen terpolymeer	41	33	>60	nd	41	19	38	36

nd = niet bepaald

De mengsels volgens Tabel III werden gebruikt als verbindingsrubber voor het herstellen van een band met een van een profiel voorzien loopvlak.

Met deze werkwijze werd een band met maat 315/80 R 22,5, die aan het eind van zijn eerste leven was, van het oude loopvlak ontdaan. Het karkas werd schoongemaakt en geborsteld. Een rubberstrip met een dikte van 1 mm van ruw verbindingsrubber, gemaakt

volgens de in Tabel III genoemde samenstellingen, werd daarna gebruikt voor het  
aanbrengen van een vervangingsloopvlak, dat deels uitgehard is en van een profiel is  
voorzien, op het karkas. Deze band werd daarna in een oven bij 110°C gebracht onder een  
druk van 5 bar gedurende 2 uren. Aan het eind van deze periode van uitharden, hecht het  
5 loopvlak bij de vulkanisatiesystemen met t<sub>99</sub> <60 minuten perfect aan het karkas net zoals  
het geval is bij een nieuw band.

De voorafgaande voorbeelden tonen aan dat het mogelijk is om niet-carcinogene  
verbindingen te gebruiken die net zo goed werken als de bekende verbindingen die  
uitgangsstoffen zijn voor carcinogene nitrosaminen.

10

ANNEX I (STAND VAN DE TECHNIEK) (publicatiedatum juni 1998)

Voor het vervaardigen van een nieuwe band werd een basismengsel gemaakt met de volgende samenstelling A (phr):

Natuurrubber:	100
Roetzwart:	47
Olie:	15
Zinkoxide:	5
Stearinezuur:	1
Antioxidant	2
MBTS	0,11
TMTD	0,5
DFG	0,33
zwavel	3

5 Deze samenstelling werd gebruikt als verbindingsrubber voor het vervaardigen van een band.

Een karkas met maat 315/80 R 22,5 werd voorzien van een loopvlak met behulp van een rubberstrip met een dikte van 1 mm van de hierboven genoemde samenstelling. Deze rubberstrip werd als verbindingsrubber gebruikt tussen het karkas en het ongeprofileerde loopvlak. Deze band werd daarna in een matrijs bij 155°C gebracht en onder een druk van 5 bar gedurende 2 uren uitgehard en van een profiel voorzien.

15 In de samenstelling kon toxisch TMTD vervangen worden door 0,5 delen van het nitrosamine-veilige ZBEC of TBZTD waarbij een vergelijkbaar resultaat werd verkregen (samenstelling B). Andere rubbers zoals butylrubber, PEDM-rubber, polyisopreen, polybutadieen, styrene-butadieen, styreen-isopreen, butadieen-isopreen-copolymeren, en styreen-butadieen-isopreen-terpolymeren kunnen ook worden gebruikt. MBTS kan desgewenst vervangen worden door mercaptobenzothiazool, en DFG door andere vulkanisatie-activatoren, zoals amine-condensaten.

20 De Mooney delta gemeten volgens AFNOR Standaard NF-T 43-005 (November 1980) was voor samenstelling A en B 4,3. De t99 (gemeten bij 155° C volgens AFNOR Standard NF-T43-015 (augustus 1975)) was voor A en B respectievelijk 10 en 8 minuten.

ANNEX II (STAND VAN DE TECHNIEK) (publicatiedatum november 2003)

Voor het vervangen van een loopvlak op een band werd een basismengsel gemaakt met de volgende samenstelling C (phr):

Natuurrubber:	100
Roetzwart:	47
Olie:	15
Zinkoxide:	5
Stearinezuur:	1
Antioxidant	2
MBTS	0,11
TMTD	0,5
zwavel	3

5

Een band met maat 315/80 R 22,5 die aan het eind van zijn eerste leven was, werd van het oude loopvlak ontdaan, schoongemaakt en geborsteld. Een rubberstrip met een dikte van 1 mm van ruw verbindingsrubber, gemaakt van de hierboven genoemde samenstelling, werd gebruikt voor het aanbrengen op het karkas van een vervangings-  
10 loopvlak, dat deels uitgehard is en van een profiel is voorzien. Deze band werd daarna in een oven bij 110° C gebracht onder een druk van 5 bar gedurende 2 uren. Aan het eind van deze periode van uitharden, hecht het loopvlak perfect aan het karkas net zoals het geval is bij een nieuwe band.

15

In de samenstelling kon TMTD vervangen worden door 0,5 delen ZBEC of TBZTD waarbij een vergelijkbaar resultaat werd verkregen (samenstelling D).

20

De stabiliteit van de ruwe rubbersamenstellingen was goed tot uitstekend en werd afgeleid uit de Mooney-plasticiteit (Mooney-delta) na opslag bij 40° C gedurende 21 dagen. De vulkanisatiesnelheid wordt uitgedrukt als t99 (min) en bepaald bij 110° C d.m.v. een oscillerende-rotorrheometer zoals beschreven in AFNOR Standard NF-T43-015 (augustus 1975).

De resultaten worden in de

Tabel gegeven

Samenstelling	C	D
ML (1 + 4) initieel	48	48
ML (1 + 4) na opslag	57,8	57,9
Mooney-delta	3,8	3,9
t99	57	58