
De productie van autobanden zonder milieubelastende stoffen

Een literatuurstudie naar de vervanging van zink, kobalt en minerale oliën

Auteurs:

Instituut: Wageningen Food & Biobased Research

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Food & Biobased Research in opdracht van het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat en gefinancierd door het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (projectnummer 6229058600).

Wageningen Food & Biobased Research
Wageningen, december 2018

Openbaar

Rapport 1885
ISBN 978-94-6343-399-0

Versie: definitief

Reviewer:

Goedgekeurd door:

Opdrachtgever: het Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Financier: het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)

Dit rapport is gratis te downloaden op / of op www.wur.nl/wfbr (onder publicaties).

© 2018 Wageningen Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research.

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Wageningen Food & Biobased Research is het niet toegestaan:

- a. dit door Wageningen Food & Biobased Research uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;
- b. dit door Wageningen Food & Biobased Research uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of Wageningen Food & Biobased Research, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;
- c. de naam van Wageningen Food & Biobased Research te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.

Postbus 17, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 00 84, E info.wfbr@wur.nl, www.wur.nl/wfbr.
Wageningen Food & Biobased Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

Referenties naar bedrijven en/of specifieke producten en productnamen is een gevolg van het feit dat deze bedrijven en producten te vinden zijn in het publiek domein, en kan niet gezien worden als aanbeveling door Wageningen UR.

Inhoud

	Samenvatting	4
	Summary	6
1	Introductie	8
	1.1 Doel van dit rapport	8
	1.2 Opzet van dit rapport	8
2	Rubber	9
	2.1 De chemische samenstelling van een autoband	9
	2.2 Vulkanisatie	10
3	Zinkoxide	11
	3.1 Het effect van deeltjesgrootte	11
	3.2 Andere zinkverbindingen	12
	3.3 Zinkvrije activatoren	12
	3.4 Octrooiliteratuur	13
	3.5 Reflectie	13
4	Kobalt	15
	4.1 Alternatieven	15
	4.2 Reflectie	16
5	Minerale oliën	17
	5.1 Alternatieven	17
	5.2 Reflectie	18
6	Recycling van autobanden	19
	6.1 Loopvlakvernieuwing	19
	6.2 Asfalt	19
	6.3 Liquefactie	20
	6.4 De-vulkanisatie	20
7	De autoband van de toekomst	22
	7.1 Polyurethaan banden	22
	7.2 Conceptbanden	22
8	Conclusies	24
9	Reflectie op de interviews	25
	Literatuur	26
10	Bijlagen	31
	10.1 Interviews	32
	10.2 Interviews	34
	10.3 Interviews	42

Samenvatting

In januari 2018 hebben de Tweede Kamerleden Van Eijs en Kröger een motie ingediend naar aanleiding van een debat over de milieurisico's van het gebruik van rubberkorrels op kunstgras sportvelden. Het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) heeft in 2006 en tussen 2016 en 2018 onderzoek gedaan naar de milieu- en gezondheidsrisico's van het gebruik van rubberkorrels. Uit het onderzoek naar lange termijn effecten van toepassing op kunstgrasvelden op het milieu bleek onder andere dat de concentraties zink, kobalt en minerale oliën aangetroffen in afwatersystemen, waterbodem en bermgrond naast kunstgras sportvelden de normen kunnen overschrijden.

In deze literatuurstudie wordt onderzocht of en zo ja hoe de concentraties zink, kobalt en minerale oliën in rubber autobanden kunnen worden verminderd en of deze stoffen zelfs volledig geweerd kunnen worden. Daarnaast wordt er kort ingegaan op het recyclen van autobanden, en hoe in de toekomst alternatieve autobanden ontworpen kunnen worden.

Over het algemeen kan men concluderen dat het op korte termijn vervangen van zorgwekkende stoffen in rubber autobanden niet eenvoudig is. Autobanden bestaan uit een complex mengsel van stoffen, de rubberformulering, met elk hun specifieke functie. Veranderingen in de concentratie van een component kunnen van invloed zijn op het gedrag van het totale mengsel en de eigenschappen van de band.

De verhoogde concentratie zink aangetroffen in afwatersystemen, waterbodem en bermgrond naast kunstgras sportvelden kan worden herleid tot het gebruik van zinkoxide in de rubberformulering. Zinkoxide wordt aan de rubberformulering toegevoegd als activator van het vulkanisatieproces. Er zijn een aantal openbare wetenschappelijke publicaties en octrooien waarin het verminderen of vervangen van zinkoxide wordt beschreven. Uit deze literatuur kan men concluderen dat de hoeveelheid zinkoxide op termijn verlaagd zou kunnen worden mits voldoende aanvullend onderzoek wordt gedaan. Het volledig weren van zinkoxide, daarentegen, lijkt op korte termijn niet mogelijk. Vervanging op lange termijn zal afhankelijk zijn van grootschalig intensief onderzoek.

De verhoogde concentraties kobalt kunnen worden herleid tot het gebruik van kobalt zouten. Deze zouten spelen een belangrijke rol in de veiligheid van een autoband. Het gebruik van kobalt zouten vermindert de kans op een klapband aanzienlijk, aangezien de hechting tussen het rubber en stalen verstevigingskoorden in de band wordt verbeterd door de aanwezigheid van kobaltionen. Vanwege deze belangrijke functie kan kobalt niet zomaar weggelaten worden. Wel zou de totale hoeveelheid kobalt in een band kunnen worden verlaagd door het kobalt specifiek alleen aan de coating van de staalkoorden toe te voegen. Aangezien dit concept al deels commercieel wordt toegepast, lijkt verdere vermindering van de hoeveelheid kobalt op korte termijn haalbaar.

Tot slot zijn (minerale) oliën een belangrijke component in een rubberformulering. Deze oliën werken als weekmaker, en verminderen de hoeveelheid benodigd rubber en daarmee de prijs. Het is van groot belang dat de rubber formulering de gebruikte olie goed verdraagt, om het zogenaamde 'uitzweeten' van de weekmaker te voorkomen. De huidige toegestane minerale oliën moeten een laag gehalte polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) bevatten, wat heeft geleid tot het voornamelijk gebruik van Treated Distillate Aromatic Extract (TDAE) oliën. Dit is geregeld in entry 50 (1-4) van Annex XVII van REACH.¹ Vervanging van deze minerale oliën door biobased oliën zou een milieuvriendelijk, PAK-vrij alternatief kunnen zijn. Standaard plantaardige oliën (zoals zonnebloemolie) zijn echter niet voldoende compatibel met het rubber, waardoor slechts een deel van de minerale oliën vervangen kan worden. Vervanging van fossiele minerale oliën door biobased alternatieven is in principe mogelijk, maar behoeft meer onderzoek.

Niet alleen het verminderen of vervangen van zorgstoffen in autobanden behoeft aandacht, ook het recyclen van afgedankte autobanden is een belangrijk onderwerp met het oog op de circulaire economie. Afgedankte autobanden en rubbersnippers mogen in de Europese Unie niet op stortplaatsen gestort worden, waardoor er een toenemende interesse in recycling mogelijkheden is ontstaan.

Rubbersnippers vinden hun toepassing in (aanvullende) brandstof in bijvoorbeeld cement ovens, in asfalt of beton, als vuller in harsen of als granulaat op kunstgras sportvelden.

Daarnaast kunnen rubbersnippers worden verhit onder uitsluiting van zuurstof, waarmee de carbon black uit een band terug gewonnen kan worden. Ook wordt er onderzoek gedaan naar de-vulkanisatie van rubber banden. Tijdens dit proces worden de kruisverbindingen verwijderd, waarna vanuit de verkregen grondstoffen weer deels een nieuw rubber product gevormd kan worden. Echter zijn beide processen nog volop in ontwikkeling.

In de verre toekomst zal het ontwerp van een autoband hoogstwaarschijnlijk gebaseerd zijn op een ge-3D-printte structuur waarvan de grondstoffen zijn gebaseerd op een circulaire economie.

Summary

In January 2018 two members of the Dutch House of Representatives, Van Eijs and Kröger, proposed a motion regarding the possibilities to prevent the use of environmentally hazardous substances in tyres in response to a debate about the use of ground tyre rubber (GTR) on artificial sports turf. In 2006 and in the period 2016-2018 the Netherlands National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) has performed several studies on the environmental and health risks related to the use of GTR on artificial turf sport fields. It was found that, among other things, the concentration of zinc, cobalt, and mineral oils exceeds the standards.

This desk study focusses on the reported possibilities in publicly accessible literature to reduce or even replace zinc, cobalt, and mineral oil in rubber formulations used in the production of passenger car tyres. In addition, a brief outlook on the recycling of end-of-life tyres, and the possible designs of a car tyre of the future is given.

It can be concluded that the complete replacement of these substances of concern is not straightforward due to the complexity of the rubber formulation. A tyre rubber composition consists of many substances, each of them have their own specific action. Because of this complex mixture, the change in one of the components can strongly influence the properties of the total rubber formulation.

The increased levels of zinc detected in the surface water in proximity to artificial turf sport fields can be related to the use of zinc oxide in the rubber formulation. Zinc oxide is typically added to rubber formulations as an activator of the vulcanisation process. A few scientific publications and patents describe methods to decrease the amount of zinc oxide used or even replace the zinc oxide by other substances. From these studies it can be concluded that the amount of zinc oxide used can be reduced, provided that substantial additional research is performed. The complete replacement of zinc oxide, however, does not seem to be viable on short term. The viability of complete replacement on a longer term will be dependent on extensive research.

The detected levels of cobalt can be related to the use of cobalt salts in the rubber formulation. These cobalt salts play an important role in the safety of a tyre. The risk of a tyre blow-out is strongly reduced by the use of cobalt since cobalt ions enhance the adhesion between the steel reinforcement cords and the rubber. Because of the safety-enhancing action of cobalt it cannot be simply eliminated from the rubber compound. However, the total amount of cobalt used can be reduced by applying cobalt only at the interface between the brass coated steel cord and the rubber as part of the conventionally used brass coating. These so called ternary coatings are already commercially available making the reduction of cobalt on short term viable.

The last group of substances discussed in this report are the mineral oils. These substances are an important component in the rubber formulation, as they act as plasticizer and decrease the amount of rubber needed and therefore the price of the rubber formulation. These mineral oils should have a high compatibility with the rubber molecules to prevent exudation ('sweating-out') of the oil out from the rubber product. Current laws, entry 50 (1-4) of Annex XVII of REACH¹, restrict the use of oils with a high content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) resulting in the use of mainly Treated Distillate Aromatic Extract (TDAE) oils in the production of tyres. A less hazardous alternative to these mineral oils would be the use of vegetable oils. However, conventional vegetable oils, such as sunflower oil, are not sufficiently compatible with the rubber molecules. Due to this lack of compatibility only a fraction of the mineral oil can be replaced by vegetable oils. Complete replacement of mineral oils by biobased alternatives may be possible but requires more research.

In addition to the required research on reduction or replacement of substances of concern in tyres, the recycling of end-of-life tyres requires more research. Stockpiling of end-of-life tyres or rubber granulate is prohibited in the European Union thereby increasing the interest in end-of-life tyre recycling. Rubber granulate is applied as (supplementary) fuel in, for example, cement kilns, in asphalt or concrete, as filler in resins, or as infill on artificial sport turf.

Rubber granulate can be heated under an inert atmosphere yielding solids that contain the carbon black. Another recycling method is the de-vulcanisation of the sulfur cross-links present in the rubber, thereby allowing the formation of new rubber products (partially) from rubber waste. Both processes are, however, still in development.

The design of car tyres will probably change in the far future to allow for other manufacturing techniques such as 3D-printing. The raw materials used in these techniques will be based on a circular economy.

1 Introductie

In januari 2018 hebben de Tweede Kamerleden Van Eijs en Kröger een motie ingediend naar aanleiding van een debat over de milieurisico's van het gebruik van rubberkorrels op kunstgras sportvelden. In meer dan 90% van de gevallen bestaan deze rubberkorrels uit gemalen autobanden waaruit de staal- en textielkoorden zijn verwijderd.²

Het RIVM heeft in 2006 en tussen 2016 en 2018 onderzoek gedaan naar de milieu- en gezondheidsrisico's van het gebruik van rubberkorrels als instrooimiddel op kunstgras sportvelden. Uit het onderzoek naar lange termijn effecten van toepassing op kunstgrasvelden op het milieu bleek onder andere dat de concentraties zink, kobalt en minerale oliën aangetroffen in afwatersystemen, waterbodem en bermgrond naast kunstgras sportvelden de normen overschreden.

In deze literatuurstudie wordt onderzocht of en zo ja hoe de concentraties zink, kobalt en minerale oliën in rubber autobanden¹ kunnen worden verminderd. Daarnaast wordt er kort ingegaan op het recyclen van autobanden, en hoe in de toekomst alternatieve autobanden ontworpen kunnen worden.

Onderdeel van deze literatuurstudie is het interviewen van verschillende belanghebbende partijen uit de rubberindustrie. De reacties van de Universiteit Twente, de European Tyre & Rubber Manufacturers Association (ETRMA), de Nederlandse Vereniging van Rubber- en Kunststoffabrikanten (NVR), Apollo Vredestein, Michelin Nederland en RecyBEM zijn weergegeven in de bijlagen van dit rapport.

1.1 Doel van dit rapport

Rubber bestaat uit een complex mengsel van ingrediënten met elk hun eigen bijdrage aan de uiteindelijke eigenschappen van het rubber. Ingrediënten kunnen daardoor vaak niet eenvoudig vervangen worden door een alternatief zonder daarbij de eigenschappen van het product te veranderen. Substitutie vergt daarom veel tijd en onderzoek.

Er werd en wordt veel onderzoek gedaan naar innovaties in autobanden. De hoeveelheid publiekelijk beschikbare informatie uit onderzoeken die zich richten op het verminderen of zelfs vervangen van zorgstoffen is echter beperkt. Dit rapport is een literatuurstudie naar de mogelijkheden van het verminderen of vervangen van zorgstoffen in de productie van rubber autobanden. De focus ligt hierbij op het vervangen van zinkoxide, kobalt en minerale oliën.

De volgende paragrafen zullen dieper ingaan op de milieubelastende stoffen die worden genoemd in de RIVM rapportage uit juli 2018³; de focus ligt hierbij op het vervangen van zinkoxide, kobalt en minerale oliën aangezien van deze stoffen de gemeten concentraties de normen overschrijden.

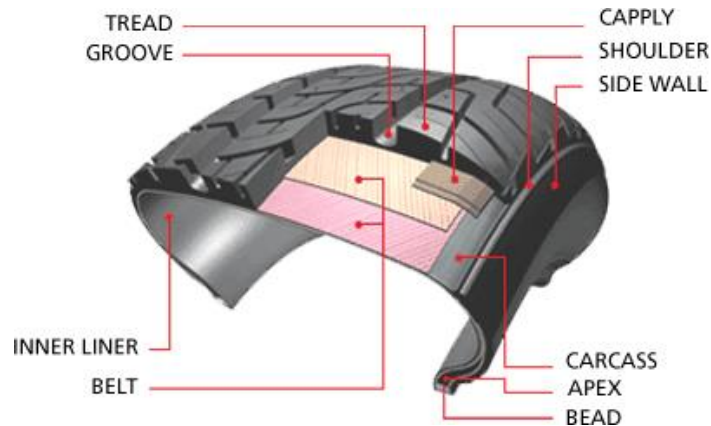
1.2 Opzet van dit rapport

Dit rapport is onderverdeeld in verschillende hoofdstukken. In hoofdstuk 2 zal een korte introductie in rubber en autobanden worden gegeven, waar de nadruk zal liggen op het vulkanisatieproces. In hoofdstukken 3, 4 en 5 zal worden ingegaan op het verminderen of vervangen van respectievelijk zinkoxide, kobalt en minerale oliën. Hoofdstuk 6 zal de mogelijkheden van het recyclen van autobanden belichten, waarna in hoofdstuk 7 een beeld geschetst wordt van diverse ontwerpen van autobanden van de toekomst. In hoofdstuk 8 worden de conclusies van deze literatuurstudie gegeven. Tot slot geeft hoofdstuk 9 een korte reflectie op de gehouden interviews.

¹ Deze literatuurstudie richt zich op autobanden omdat dit het overgrote deel van het granulaat beslaat. De uitkomsten kunnen voor andere typen banden, zoals vrachtwagenbanden, afwijken gezien de andere samenstelling en (her)gebruik van deze banden.

2 Rubber

Rubber (auto)banden zijn complexe industriële producten die in grote hoeveelheden en met grote diversiteit worden gebruikt. Een autoband moet aan een groot aantal (vaak conflicterende) eisen voldoen, zoals een hoge draagkracht, voldoende demping, voldoende grip op het wegdek en een lage rolweerstand. Om de gewenste eigenschappen te verkrijgen worden verschillende typen rubber gecombineerd met een groot aantal additieven. Tevens worden banden verstevigd met één of meerdere lagen kunststofvezels (bijvoorbeeld nylon, aramide, polyester) en staalkoorden.⁴



Figuur 1: Schematische weergave van een autoband. Overgenomen van ⁵.

2.1 De chemische samenstelling van een autoband

Het mengsel van verschillende typen rubber en additieven wordt ook wel de rubberformulering genoemd. Een gemiddelde rubberformulering voor autobanden bestaat grofweg uit rubber (40-60%), vulmiddelen (bijvoorbeeld koolstof (carbon black) en silica) (20-30%), weekmakers/oliën (10-20%), anti-verouderingsmiddelen (<2%) en vulkanisatie middelen (<2%).^{4, 6} In de autobandenindustrie worden meerdere typen rubber gebruikt, bijvoorbeeld natuurrubber (NR), en het synthetische styreen-butadiëen-rubber (SBR) en butadiëen-rubber (BR). SBR is het meest voorkomende bestanddeel in autobanden (40%).⁷

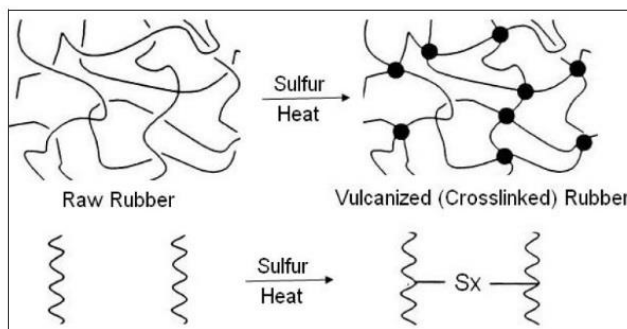
Tabel 1: Typen rubber gebruikt per onderdeel van de band. Overgenomen van ⁴. Het gewichtsperscentage van het totaal is tussen haakjes weergegeven.

Onderdeel	Type rubber	
	Auto	Vrachtwagen
Loopvlak (tread)	SBR/BR (75/25 to 55/45) NR/SBR/BR (25/35/40)	NR NR/SBR/BR (50/30/20)
Karkas (casing/carcass)	NR/BR (50/50)	NR/BR
Gordelpakket (belt system)	NR	NR
Apex (apex)	NR	NR
Binnenvoering (inner liner)	Halobutyl NR/SBR (60/40) NR/Halobutyl	Halobutyl

Een rubberproduct wordt gekarakteriseerd door zijn hoge veerkracht na mechanische vervorming. Zodra de kracht die een vervorming van het rubber veroorzaakt wordt weggehaald, zal het rubber bijna meteen weer zijn oorspronkelijke vorm innemen. Daarnaast is rubber onoplosbaar in water of organische oplosmiddelen. Deze eigenschappen zijn het resultaat van 'vernetting' van de rubbermoleculen. Via stabiele chemische bindingen zijn de rubbermoleculen met elkaar verbonden tot een 3D-netwerk.⁸ Het proces om een 3D-netwerk van rubbermoleculen te verkrijgen wordt ook wel vulkanisatie genoemd.

2.2 Vulkanisatie

Vulkanisatie is een chemische reactie die resulteert in de vernetting (Eng.: cross linking) van rubberketens waardoor onder andere de mechanische eigenschappen van het rubber verbeterd worden. Het vulkanisatieproces werd in 1844 voor het eerst geïmplementeerd door Charles Goodyear en is sindsdien van groot belang voor de rubberindustrie.⁹ In een vernettingsreactie reageren de rubbermoleculen met een vulkanisatiemiddel om zo een 3D-netwerk te vormen.^{8, 10} Naast het vulkanisatiemiddel worden ook vaak versnellers, activatoren en vertragers aan het rubber toegevoegd om het vulkanisatieproces beter te kunnen beheersen tijdens de verschillende stappen van dit proces.



Figuur 2: schematische weergave van rubber vulkanisatie proces. Overgenomen van ¹¹.

Vulkanisatiemiddelen

Vulkanisatiemiddelen zijn chemische verbindingen die voor de vernetting van de rubberketens zorgen, ze vormen een sterke chemische binding met de rubbermoleculen. De meest gebruikte vulkanisatiemiddelen zijn zwavelverbindingen en peroxides. Vernetting middels zwavelverbindingen wordt in meer dan 80% van alle vernettingsreacties gebruikt en is de standaard in de productie van (auto)banden.⁸

Versnellers

Versnellers hebben een belangrijke rol in de kinetiek van de vulkanisatie. Ze bepalen de tijd tot het begin van de vulkanisatie, de snelheid van de vulkanisatie, en het aantal en type kruisverbindingen. Voorbeelden van stoffen die gebruikt worden als versneller zijn: thiazolen, sulfenamides, guanidines, carbamaten, thiuramen, xanthaten en fosfaten.^{10, 12} Meestal wordt een combinatie van verschillende versnellers gebruikt, waarvan de samenstelling afhangt van de gewenste eigenschappen van het product.¹⁰ Door het gebruik van versnellers kunnen de vulkanisatietijd en -temperatuur verlaagd worden. Daarnaast worden eigenschappen van het rubber, zoals de levensduur en treksterkte, positief beïnvloed.¹²

Activatoren

Activatoren verhogen de snelheid van de vulkanisatie. Tijdens het vulkanisatieproces reageert de activator eerst met de versneller om een rubber-oplosbaar complex te vormen. Dit complex reageert vervolgens met zwavel tot de actieve component in het vulkanisatie proces. Een veel gebruikte activator is een combinatie van zinkoxide en stearinezuur. Stearinezuur is een natuurlijk vetzuur dat ervoor zorgt dat het zinkoxide beter in het rubber inmenkt.¹⁰ Wanneer een rubberformulering wordt gemengd reageren het zinkoxide en stearinezuur met elkaar aan het oppervlak van de zinkoxide deeltjes, waarbij een laagje zinkstearaat wordt gevormd.¹³

Vertragers

Vertragers worden gebruikt om de tijd tot het begin van de vulkanisatie te vertragen, en daarmee de verwerkingstijd van het rubber te kunnen beïnvloeden. Veel gebruikte vertragers zijn organische zuren, anhydriden, cyclohexylthiophthalimide (Santogard PVI) en sulfenamide (Vulkalent E).¹⁰ Het afstemmen van de versnellers, activatoren en vertragers is een proces wat erg nauw luistert. De uithardingstijd van het rubber moet zo kort mogelijk zijn voor een optimale productiesnelheid. Als het rubber echter deels is uitgehard voordat het in de mal zit wordt een onbruikbaar product verkregen.

3 Zinkoxide

Zinkoxide (ZnO) is op dit moment de belangrijkste activator in het vulkanisatieproces. Ongeveer 50-60% van al het wereldwijde geproduceerde zinkoxide wordt gebruikt door de rubberindustrie.¹⁴ Het gebruik van zinkoxide in combinatie met organische versnellers, zoals stearinezuur, heeft een positief effect op de snelheid van de vulkanisatie en de verdeling van de vernettingen. Het toevoegen van zinkoxide reduceert ook de krimp van het product, en helpt om de mal waarin het rubberproduct wordt gevormd schoon te houden. Tot slot heeft zinkoxide een hoge warmtegeleiding, waardoor toegevoegd zinkoxide als een koellichaam in het rubberproduct werkt. Hierdoor is het rubber beter bestand tegen warmteontwikkeling, bijvoorbeeld veroorzaakt door hevig remmen.¹²

In het volgende hoofdstuk worden een aantal mogelijkheden besproken om de concentratie zink in een rubberformulering te verminderen. Daarnaast worden ook enkele zinkvrije activatoren besproken. Eerst zal beschikbare literatuur uit vaktijdschriften worden besproken, waarna wordt afgesloten met octrooiliteratuur.

3.1 Het effect van deeltjesgrootte

Huidige rubberformuleringen bevatten over het algemeen ongeveer 5-8 phr (parts per hundred rubber; delen op honderd delen rubber) zinkoxide. Een aantal publicaties laten zien dat de hoeveelheid zinkoxide verlaagd kan worden tot 1-2 phr zonder de formulering te wijzigen.¹⁵ Naast de concentratie zinkoxide speelt ook het actieve oppervlak van de zinkoxide deeltjes een belangrijke rol. Conventioneel zinkoxide heeft een deeltjesgrootte van 0.3-1.0 μm en een relatief laag actief oppervlak van $\sim 6 \text{ m}^2/\text{g}$. Er worden ook 'geactiveerde' zinkoxides gerapporteerd. Deze hebben een deeltjesgrootte van $\sim 0.2 \mu\text{m}$ en een groot actief oppervlak van 30-70 m^2/g , wat resulteert in een hogere beschikbaarheid van zinkionen aan het oppervlak van de zinkoxide deeltjes, waardoor de bulkconcentratie zinkoxide verlaagd zou kunnen worden.^{12, 16}

Gujel *et al.*¹⁷ hebben het gebruik van twee verschillende geactiveerde zinkoxides in de vulkanisatie van ethyleen propyleen diene monomeer (EPDM) rubber beschreven. Voor beide zinkoxides was de benodigde hoeveelheid minder in vergelijking met conventioneel zinkoxide, wat overeenkomt met de hierboven beschreven studies. Daarnaast werd ook de emissie van zinkionen naar water gemeten. Beiden lieten een significante afname van de concentratie zinkionen in het water zien. Tot slot lieten deze geactiveerde zinkoxides geen substantiële cytotoxische effecten op fibroblast cellen (MRC-5 cellijn) zien terwijl dit wel het geval was voor conventioneel zinkoxide.

Een andere recente ontwikkeling is het gebruik van nano-zinkoxide. Nano-zinkoxide heeft een deeltjesgrootte van ongeveer 20-90 nm, en een actief oppervlak van $\sim 10-70 \text{ m}^2/\text{g}$ waardoor er relatief meer zinkionen aanwezig zijn aan het rubber-zinkoxide grensvlak.¹⁸ Door het gebruik van nano-zinkoxide kan de zink concentratie met een factor 10 verlaagd worden.^{19, 20} Het gebruik van nano-zinkoxide resulteert in rubber met een betere slijtweerstand, rubber-staal hechting en treksterkte. Nano-zinkoxide heeft echter een hogere prijs dan conventioneel zinkoxide. Daarnaast is het effect van zinkoxide nanodeeltjes op de volksgezondheid en het milieu (nog) niet bekend.¹⁹

Roy *et al.*²¹ geven een kort overzicht van meerdere studies naar nano-zinkoxide. Nano-zinkoxide heeft een hoge oppervlakte energie waardoor de nano-zinkoxide deeltjes de neiging hebben om te clusteren. Deze publicatie laat ook zien dat de werking van nano-zinkoxide verhoogd kan worden door deze deeltjes te modifieren met een organische stof. Het modifieren van het oppervlak van zinkoxide om het zo beter te kunnen dispergeren wordt vaker toegepast in verschillende vakgebieden die zich bezig houden met nano-technologie.²²⁻²⁴

3.2 Andere zinkverbindingen

Naast zinkoxide deeltjes met verschillende deeltjesgroottes kunnen ook andere zinkverbindingen met chemisch gezien meer reactieve zinkionen gebruikt worden. Heideman *et al.*²⁵ hebben verschillende zinkverbindingen onderzocht als alternatief voor zinkoxide. Uit het onderzoek bleek dat stabiele zinkzouten minder effectief zijn als activator in vergelijking met meer geactiveerde zinkzouten. Daarnaast kunnen deze alternatieve zinkverbindingen lastig te mengen zijn met de rubberformulering. Echter bleek geen van de onderzochte zinkverbindingen een geschikt alternatief voor zinkoxide.

Een andere publicatie beschrijft een aromatische zinkverbinding als alternatief voor zinkoxide (exacte samenstelling niet vermeld). Zn-org bevat maar 33 gewichtsprocent zink ten opzichte van 80 gewichtsprocent in conventioneel zinkoxide. De optimale concentratie Zn-org was in deze studie bepaald op 3 phr, waardoor de zink concentratie in het rubber met 75% gereduceerd werd ten opzichte van een standaard gebaseerd op 5 phr zinkoxide terwijl vergelijkbare eigenschappen werden gerapporteerd.²⁶

In de heterogene katalyse wordt de effectiviteit van katalytisch actieve metalen enorm vergroot door zeer kleine deeltjes van deze (vaak dure) metalen vast te zetten op (goedkopere) dragermaterialen, zoals actieve kool, silica of alumina. Deze aanpak is ook toegepast om een alternatief voor (bulk) zinkoxide te ontwikkelen. Heideman *et al.*²⁷ hebben klei als goedkope drager gebruikt om zinkionen op vast te zetten. Een SBR rubber met 5 phr zink geladen klei (wat overeenkomt met ~0.3 phr zinkoxide) geeft een rubber met vergelijkbare eigenschappen als een rubber geproduceerd met 3 phr zinkoxide terwijl de hoeveelheid zink drastisch verlaagd is.

Susanna *et al.*^{28, 29} hebben nano-zinkoxide deeltjes geïmmobiliseerd op silica. Hierdoor zijn de zinkoxide deeltjes beter gedispergeerd in de rubberformulering en dienen deze deeltjes tegelijkertijd als activator en vuller. In testen met NR bleek dat de hoeveelheid zinkoxide hierdoor significant verlaagd kon worden (< 1.85 phr ZnO).

Tot slot hebben Das *et al.*³⁰ hydrotalcieten (ofwel gelaagde dubbele hydroxides, LDHs) gebruikt als actieve minerale vuller voor verschillende rubbers waaronder SBR, BR en NR. De hydrotalcieten kunnen worden geladen met zink- en stearaationen, waardoor de toevoeging van conventioneel zinkoxide en stearinezuur overbodig is. Tevens dienen de hydrotalcieten als minerale vuller om de rubbermatrix te versterken. De gebruikte rubberformulering in deze studie wijkt echter sterk af van de rubberformuleringen gebruikt in de productie van autobanden.

3.3 Zinkvrije activatoren

Er zijn meerdere wetenschappelijke publicaties die zinkvrije activatoren beschrijven. Een logische vervanger voor zinkoxide zou een ander (niet-toxisch) metaaloxide kunnen zijn. Er is onderzoek gedaan naar een grote variëteit van metaaloxiden, maar alleen magnesiumoxide en calciumoxide gaven SBR rubber met vergelijkbare eigenschappen als dat verkregen met zinkoxide.^{19, 27} Voor NR rubber blijkt nano-magnesiumoxide verkregen via een sol-gel methode een goede activator. Slechts 1 phr nano-magnesiumoxide is voldoende om vergelijkbare rubbereigenschappen te verkrijgen als verkregen met 5 phr zinkoxide. De auteurs concluderen dat dit wordt veroorzaakt door een hoge affiniteit van magnesiumoxide voor zwavel en de kleine deeltjesgrootte van het magnesiumoxide.³¹

Verder is er onderzoek gedaan naar een multifunctioneel additief (MFA) dat tegelijkertijd als activator en versneller dient als mogelijke zinkvrije vervanger voor zinkoxide.³² Deze structuur vervalst tijdens verwarming uiteen in een diamine en een vetzuur. Het diamine dient dan als activator en versneller, en het vetzuur verbetert de vloeï van het rubber. Met een MFA is het mogelijk om een NR/SBR rubber te maken zonder toevoeging van zinkoxide en stearinezuur.¹² Echter gaat de verwerkingstijd van het rubber drastisch omlaag vergeleken met de conventionele zinkoxide systemen, waardoor er mogelijk niet genoeg tijd kan zijn om het product in de gewenste vorm te krijgen. Het toevoegen van 1 phr

zinkoxide kan dit probleem verhelpen. Dit laat zien dat zinkoxide meerdere functies kan vervullen in het vulkanisatieproces.¹²

Ook is er onderzoek gedaan naar biobased alternatieven voor zinkoxide. Zanchet *et al.*³³ rapporteren over een activator gemaakt uit suikerriet in de vulkanisatie van NR. De activator was geleverd door Química Madater Industry and Commerce Ltd. (Estância Velha, RS, Brazilië), en bestaat uit water (6%), zinkcarboxylaat (10%), stearinezuur (20%) en lignine (29%). De zinkconcentratie is 26%. Het gebruik van 5 phr van deze suikerriet gebaseerde activator resulteerde in een NR met dezelfde eigenschappen als wanneer 5 phr zinkoxide was gebruikt. Dit komt overeen met een zinkconcentratie verlaging van 74%. Er is echter nog geen onderzoek gepubliceerd naar de vulkanisatie van andere typen rubber met deze activator.

Glebova *et al.*³⁴ beschrijft het gebruik van stikstof gedoteerde grafeen (N-grafeen) als alternatief voor zinkoxide. Een SBR rubber kon worden verkregen met 0.1 phr N-grafeen dat dezelfde eigenschappen had als een 3 phr zinkoxide rubber. De auteurs suggereren dat het gedoteerde grafeen de vorming van benodigde radicalen voor het vulkanisatieproces versnelt. N-grafeen is niet-toxisch en kan goedkoop en milieuvriendelijk geproduceerd worden middels een bacteriologisch proces.³⁵ Het gebruik van N-grafeen is ook door dezelfde auteurs geïmplementeerd.³⁶

3.4 Octrooiliteratuur

Tot slot zijn er ook meerdere octrooiën die rubberformeringen met een verlaagde concentratie zinkoxide of zinkoxide vrije rubberformuleringen beschrijven.

The Goodyear Tire & Rubber Company (Goodyear) heeft een octrooi toegekend gekregen in 2009 dat een rubberformulering claimt met maar 0.1-0.5 phr zinkoxide. In deze rubberformulering wordt 1.7 phr α, ω -bis(*N,N'*-dihydrocarbylthiocarbamoyldithio)alkaan (Vulcuren, Bayer) en 0.15 phr thiuram toegevoegd in vergelijking met een standaard rubberformulering.³⁷

Een ander octrooi uit 2009 is van Continental Reifen. In dit Duitstalige octrooi wordt het gebruik van een metaal acrylaat of metaal methacrylaat in combinatie met zinkoxide geclaimd. Het octrooi omschrijft een rubberformulering met 0.1-3 phr zinkoxide en 0.1-3 metaal (meth)acrylaat.³⁸

Het Zuid-Afrikaanse Rubber Nano Products Ltd heeft een octrooi uit 2010 waarin een vaste stof activator wordt omschreven. Vaste deeltjes (zoals silica) met een grootte <100 nm worden gecoat met een gecomplexeerd acetometallaat zout bestaande uit natrium en een overgangsmetaal (zink). Dit wordt vervolgens gecoat met een hydrofoob materiaal (een was) om het meer compatibel met de rubberformulering te krijgen.³⁹ Het bedrijf verkoopt tot heden verschillende varianten van deze activatoren.⁴⁰

Continental Reifen heeft ook een Duitstalig octrooi uit 2011 waarin een zinkdithiocarbamaat als alternatief voor zinkoxide wordt geclaimd. In een mix van NR en SBR wordt 4 phr zinkoxide vervangen door 1 phr dibenzylthiocarbamaat.⁴¹

Een Chinees octrooi van het Chinese Shandong Xinghongyuan Tire Co Ltd toegekend in 2017 claimt een rubberformulering waarin zinkoxide vervangen wordt door 1-3 phr triisopropanolamine en 1.5 phr poly(vinyl alcohol).⁴²

3.5 Reflectie

In dit hoofdstuk zijn verscheidende mogelijkheden beschreven om de hoeveelheid zink in autobanden te verlagen of zelfs volledig te elimineren. Het betreft hier merendeels academische studies. Deze studies laten vaak zien dat het geteste alternatief vergelijkbare eigenschappen heeft ten opzichte van het gebruik van conventioneel zinkoxide in dezelfde productie en test omstandigheden. De

alternatieven worden echter vaak enkel getest in een beperkt aantal typen rubber (bijvoorbeeld puur SBR of NR), of in formuleringen die afwijken van autobanden rubberformulering (bijvoorbeeld zonder gebruik van vulmiddelen). Daarnaast zijn de beschreven experimenten vaak op een (zeer) kleine schaal uitgevoerd, waardoor vergelijking met een daadwerkelijke autoband moeilijk is.

Omdat een de rubberformulering voor een autoband zeer complex is en wel uit 200 verschillende stoffen kan bestaan⁴³ kunnen deze academische resultaten niet direct vertaald worden naar de productie van autobanden. De door verschillende groepen gerapporteerde voorlopige resultaten geven echter aan dat significante vermindering van zinkoxide in autobanden technisch haalbaar moet zijn. Meer onderzoek zal moeten uitwijzen of de bevindingen op kleine schaal in model systemen ook vertaalbaar zijn naar complexe reële autoband formuleringen.

De zeer beperkte beschikbare octrooiliteratuur laat zien dat ook door industriële partijen onderzoek wordt gedaan naar zink reductie. Het geringe aantal octrooien roept echter wel de vraag op of dit onderwerp prioriteit heeft binnen de autobanden industrie.

4 Kobalt

Staalcoorden gecoat met een dunne laag (0.2–0.3 µm) messing bieden sterkte en stijfheid aan de autoband. De messing coating bestaat meestal uit 60-70% koper en 30-40% zink.^{44, 45} De hechting tussen het rubber en het messing is een belangrijke factor in de levensduur van een autoband. Tijdens het vulkanisatieproces reageren de zink- en koperionen en vrije elektronen uit het messing met zwavel om in eerste instantie kopersulfide en zinksulfide te vormen. In een later stadium wordt het zinksulfide overgroeid met kopersulfide. Deze laag kopersulfide speelt een belangrijke rol in de hechting tussen de messing en het rubber, al is het exacte mechanisme nog steeds niet bekend. Er wordt gespeculeerd dat de hechting wordt veroorzaakt door het in elkaar grijpen van de dendritische vorm van het kopersulfide en de rubberketens.⁴⁴

Kobaltzouten worden aan het rubber toegevoegd om de hechting tussen het rubber en de messing coating te verbeteren.⁴⁶ De toevoeging van kobalt heeft twee grote voordelen. Ten eerste hindert kobalt de formatie van zinksulfide, waardoor het voor de hechting tussen het staalkoord en het rubber gunstigere kopersulfide gevormd wordt. Ten tweede verhindert kobalt de vorming van zinkoxide dat ontstaat ten gevolge van veroudering van de zinksulfide laag.⁴⁷ Kobalt heeft echter als nadeel dat het de eigenschappen van het rubber aantast tijdens veroudering.⁴⁸

Simpele kobaltzouten, zoals kobaltstearaat, zijn in de jaren 80 vervangen door kobaltboroacylaten.^{44, 49} De boronionen verhogen de mobiliteit van kobaltionen waardoor er een hogere concentratie kobalt op het rubber-metaal grensvlak aanwezig is. Daarnaast werken boraten als corrosie inhibitors, wat het falen van de staalcoorden kan verminderen.⁵⁰

4.1 Alternatieven

Het Belgische bedrijf Bekaert heeft een coating voor de staalcoorden ontwikkeld waarin een beetje kobalt wordt toegevoegd aan de standaard messing coating. Deze coating wordt Ternary Alloy Wire (TAWI) genoemd en bestaat uit 67% koper, 29% zink en 4% kobalt op basis van gewicht.⁵¹ In deze nieuwe coating wordt kobalt alleen toegevoegd daar waar het ook echt een functie heeft, namelijk op het grensvlak van het rubber en de staalcoorden. Door deze coating kan de hoeveelheid kobalt in de autoband drastisch verlaagd worden, wat resulteert in milieu vriendelijkere banden.^{52, 53}

Daarnaast zijn er ook nog andere coatings voor staalcoorden gerapporteerd in de literatuur waarin kobalt is verwerkt, voorbeelden zijn Zn/Co⁵⁴ en Zn/Ni/Co.⁵⁵ Net als in de coating ontwikkeld door Bekaert wordt het kobalt alleen toegevoegd waar het ook een functie heeft, waardoor de concentratie kobalt in de totale rubberformulering verminderd wordt.

Naast metaal-gebaseerde coatings is er ook onderzoek gedaan naar organo-silica verbindingen als coating voor staalcoorden. Jayaseelan, *et al.*⁴⁸ beschrijven een mengsel van twee silanen, en vergelijken de adhesie met rubber met en zonder de toevoeging van kobalt aan deze silanen. De resultaten van dit onderzoek laten zien dat, mits de twee silaan verbindingen juist worden gekozen, er geen verschil in adhesie is. De auteurs concluderen daarmee dat dit systeem met wat verdere optimalisatie gebruikt zou kunnen worden als een kobalt-vrij alternatief voor de adhesie van metaal aan rubber.

Naast silanen worden ook harsen op basis van resorcinol gebruikt om de hechting tussen het rubber en messing te verbeteren.⁵⁶⁻⁵⁸ Ongereageerd resorcinol heeft echter schadelijke effecten op de gezondheid en het milieu. Daarbij worden bij resorcinol harsen ook kobalt houdende stoffen toegevoegd om de hechting te verbeteren, waardoor deze harsen op dit moment geen alternatief voor kobalt vormen.⁵⁹

Andere onderzochte alternatieven voor kobaltverbindingen zijn pyrimidineverbindingen, chloortriazineverbindingen⁶⁰, 4-hydroxybenzoëzuur⁶¹ en tetrachloorbenzochinon⁵⁷. Het gebruik van

chloorhoudende verbindingen zou de hechting tussen het rubber en messing verbeteren doordat chloor of chloorionen het messing licht corroderen, waarmee de vorming van sulfiden gestimuleerd wordt. Als de concentratie van deze chloorhoudende verbindingen echter te hoog wordt, zal de corrosiesnelheid te groot worden en zal de hechting slechter worden.⁵⁰ Naast deze praktische beperkingen zijn potentiële milieubezwaren met betrekking tot organochloor verbindingen een ander aandachtspunt voor deze kobalt alternatieven.

4.2 Reflectie

Kobalt wordt aan een rubberformulering toegevoegd om de hechting tussen het rubber en de staalkoorden te verbeteren. Voldoende hechting is een belangrijke factor in de veiligheid van een autoband, waardoor kobalt niet zomaar weggelaten kan worden. Een goede mogelijkheid om de hoeveelheid kobalt te verlagen is het aanbrengen van kobalt in een coating om de staalkoorden. Door deze methode wordt kobalt alleen toegevoegd waar het daadwerkelijk nodig is, en kan de totale hoeveelheid kobalt verlaagd worden.

Er zijn ook studies naar alternatieven voor kobalt. Deze studies vergen echter meer onderzoek naar de prestatie in een daadwerkelijke autoband formulering en naar potentiële ecotoxicologische effecten van de onderzochte stoffen.

5 Minerale oliën

Na vulmiddelen zijn weekmakers de belangrijkste toevoeging aan de rubberformulering op basis van hoeveelheden (phr). De voornaamste redenen voor het gebruik van weekmakers zijn 1) het beïnvloeden van het vloeigedrag (de viscositeit), 2) het verlagen van de hoeveelheid rubber, en daarmee het verlagen van de prijs, 3) het verbeteren van de verdeling van de vulmiddelen en 4) het beïnvloeden van de eigenschappen van het rubber.⁸

De belangrijkste weekmakers voor de rubberindustrie zijn (op aardolie gebaseerde) minerale oliën. Deze oliën kunnen worden onderverdeeld in paraffines, nafteen houdende en aromatische oliën. In de productie van autobanden worden aromatische oliën het meest gebruikt vanwege de goede verdraagzaamheid (compatibiliteit) van de olie met zowel natuurrubber als synthetische rubbers en vanwege de relatief lage kosten.^{8, 58}

Aromatische oliën bevatten een hoge concentratie aromaten (>70 massaprocent) waarvan 10-15 massaprocent polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs). Een aantal PAKs is geclassificeerd als carcinogeen, en veel anderen zijn geclassificeerd als schadelijk voor de gezondheid en het milieu.⁵⁸ Sinds 2010 is in de Europese Unie de REACH extender oil restrictie van kracht wat heeft geleid tot overschakeling op PAK-arme oliën.^{43, 62}

5.1 Alternatieven

Er zijn meerdere alternatieven voor klassieke aromatische oliën gerapporteerd in de literatuur. Voorbeelden zijn Treated Distillate Aromatic Extract (TDAE), Mild Extracted Solvate (MES), nafteen houdende oliën (NAP) en plantaardige oliën.⁵⁸ TDAE is op dit moment de meest gebruikte olie voor de Europese banden markt.⁴³ TDAE en MES worden beide verkregen middels vacuüm destillatie gevolgd door solvent extractie of middels waterstofbehandeling van respectievelijk aromatische of paraffine oliën. Bij zowel TDAE en MES ligt de concentratie PAKs onder de 3 massaprocent. Een aantal fysische eigenschappen van TDAE en MES zijn vergelijkbaar met conventionele minerale oliën, maar de chemische samenstelling, zoals de concentratie aromaten, verschilt. Ook nafteen houdende oliën en plantaardige oliën worden onderzocht als alternatief voor minerale oliën. De meeste plantaardige oliën bevatten geen aromaten (een voorbeeld van een uitzondering is cashewnootolie), waardoor de aromatische olie niet eenvoudig vervangen kan worden door plantaardige olie.⁵⁸

Verschillende bandenfabrikanten hebben onderzoeksprogramma's lopen naar de vervanging van aromatische oliën door plantaardige oliën. Dit heeft geresulteerd in een aantal octrooien, en zelfs al tot consumentenproducten. Het Japanse bedrijf Yokohama bracht in 2009 de dB Super E-spec band op de markt bestaande uit 80% aardolievrije materialen. De rubberformulering bestaat onder andere uit olie uit sinaasappels en natuurrubber. Dit rubber wordt Super Nano-Power Rubber (SNPR) genoemd.⁶³ Yokohama verkoopt banden met sinaasappelolie tot op heden onder de naam Bluearth.⁶⁴ Het is echter niet bekend of ook nog op aardolie gebaseerde olie wordt toegevoegd aan de rubberformulering. Wel schrijft de website popularmechanics.com dat alleen sinaasappelolie in het loopvlak van de band wordt gebruikt, en dat de totale hoeveelheid sinaasappelolie in de band slechts "een percentage van een percentage" is.⁶⁵

Michelin bracht in 2010 de Primacy MXM4 band op de markt. Deze band bevat zonnebloem olie waardoor de band beter presteert in koude omgevingen.⁶⁶ Michelin heeft een octrooi waarin een rubberformulering met 25-40 phr zonnebloemolie wordt geclaimd. In de gegeven voorbeelden wordt ook nog 6 phr MES olie gebruikt.⁶⁷

Bandenfabrikant Goodyear introduceerde in 2017 een band waarin sojaboonolie is gebruikt als vervanging van op aardolie gebaseerde oliën. Naast het voordeel van de vervanging van een op aardolie gebaseerd product door een plantaardig product, hebben de banden met sojaboonolie een 10% langere levensduur en hebben ze een betere grip op het wegdek onder koude omstandigheden in

vergelijking met traditionele banden. Tot slot mengt sojaboonolie beter met silica, dat tegenwoordig veel wordt gebruikt als vulmiddel, dan op aardolie gebaseerde oliën. Echter doet het bijbehorende octrooi vermoeden dat de sojaboonolie alleen wordt gebruikt in de delen van de band bestaande uit natuurrubber.^{68, 69}

Sumitomo Rubber Industries Ltd claimt in een octrooi dat rubberformuleringen met sojaboonolie en palmolie resulteren in banden met een lagere slijtweerstand, scheurweerstand en dispersievermogen. Daarom claimen zij in dit octrooi het gebruik van een terpeen (co)polymeer met een maximale molaire massa van 700 g/mol ter vervanging van aromatische olie.⁷⁰

Tot slot wordt in een wetenschappelijke publicatie het gebruik van cashewnootolie onderzocht. Deze olie bevat een hoge concentratie van verschillende fenolen waardoor het fysisch meer op de minerale oliën lijkt. Uit dit onderzoek blijkt dat 3 phr cashewnootolie vergelijkbare rubber eigenschappen geeft als de standaard van 6 phr naftteen houdende olie. Door het gebruik van de cashewnootolie kan de weekmaker concentratie met 50% verlaagd kan worden. Echter is de rubberformulering gebaseerd op cashewnootolie ongeveer 2.5% duurder dan een conventionele rubberformulering.²⁶

5.2 Reflectie

Weekmakers zijn voor zowel in het productieproces als in de gebruiksfase een noodzakelijk ingrediënt in rubberformuleringen. Minerale oliën zijn goedkoop, op grote schaal beschikbaar, en bevatten veel aromatische componenten waardoor de compatibel met synthetisch rubber zijn.

De oorspronkelijke minerale oliën bevatten een hoge concentratie PAKs. Sinds 2010 is het gebruik minerale oliën met hoge concentraties PAKs verboden in de productie van banden binnen de Europese Unie. Dit heeft geleid tot het gebruik van gezuiverde aromatische minerale oliën zoals TDAE. Deze gezuiverde oliën bestaan nog steeds uit een complexe samenstelling, en bevatten nog steeds stoffen met (eco)toxicologische risico's. Verdere zuivering van deze oliën is zeer lastig en waarschijnlijk commercieel niet haalbaar.

De huidig gebruikte oliën kunnen niet eenvoudig direct volledig vervangen worden door plantaardige oliën. De meeste plantaardige oliën hebben een lagere compatibiliteit met de rubberformulering in vergelijking met de huidig gebruikte oliën, waardoor plantaardige oliën uit de rubberformulering kunnen 'zweten'.

Op dit moment worden al wel kleine hoeveelheden minerale oliën vervangen door plantaardige oliën. Om de gebruikte hoeveelheid minerale oliën verder te kunnen verlagen zou een hernieuwbare weekmaker moeten worden ontwikkeld die functioneel vergelijkbaar is, economisch haalbaar is en (eco)toxicologisch veilig is.

Het eerste is haalbaar mits er voldoende tijd en financiële middelen beschikbaar zijn voor onderzoek. Het tweede is afhankelijk van de beschikbare grondstoffen, productiewijze, schaalgrootte etc. Het laatste moet op een zo vroeg mogelijk punt in de ontwikkeling worden geborgd om zo tot een 'non-regrettable substitution' te komen.

Kortom, er kan worden geconcludeerd dat het verminderen of geheel vervangen van minerale oliën zou moeten kunnen, maar dit vergt intensief onderzoek naar de ontwikkeling van biobased oliën en weekmakers met een voldoende hoge compatibiliteit met de rubberformulering.

6 Recycling van autobanden

Circa 60% van het rubberafval in Europa is afkomstig van autobanden.⁷¹ Sinds een aantal jaar wordt het economisch en technologisch gezien steeds interessanter om autobanden te recycleren. Autobanden belanden vaak op stortplaatsen waar ze een aantal problemen veroorzaakten. Ten eerste hebben autobanden de neiging om naar het oppervlak van de stortplaats te drijven, waar ze het afdek materiaal kunnen beschadigen. Ten tweede blijft er vaak water staan in oude autobanden wat een broedplek biedt voor schadelijke insecten zoals muggen. Tot slot zijn autobanden op zichzelf niet geclassificeerd als gevaarlijk, maar bij een eventuele brand in een stapel autobanden wordt de omgeving vervuild met schadelijke stoffen.^{72, 73} In de Europese Unie geldt sinds 2003 een verbod op het storten van autobanden, en sinds 2006 geldt ook een verbod op het storten van rubbersnippers.⁷⁴

Op dit moment worden afgedankte autobanden vaak ontdaan van alle metalen en kunststof verstevigingen, waarna het rubber wordt versnipperd. De snippers kunnen gebruikt worden voor verschillende doeleinden. Rubbersnippers kunnen gebruikt worden als (aanvullende) brandstof voor cementovens, energiecentrales en papierfabrieken. Deze snippers hebben een hogere energetische waarde, branden schoner en zijn ook veel goedkoper dan de meeste steenkolen.^{72, 75} Daarnaast kunnen rubbersnippers worden gebruikt in bitumen voor asfalt of in beton⁷⁶, als vuller in harsen voor o.a. valdempingstegels^{77, 78} of als granulaat op kunstgras sportvelden. Deze laatste toepassing is recentelijk sterk in de belangstelling komen te staan o.a. in verband met mogelijke emissies van zorgstoffen.

Deze paragraaf beschrijft (potentiële) alternatieven voor het hergebruik van (het rubber in) autobanden in het kader van de circulaire economie.

6.1 Loopvlakvernieuwing

(in)Direct hergebruik, zoals bijvoorbeeld door mechanische recycling of (deel)reparatie van een materiaal is in de meeste gevallen de te prefereren route, aangezien dit het minste energie kost en het grootste deel van de al in de materiaal geïnvesteerde energie en functionaliteit behoudt.

Wanneer het loopvlak van een band versleten is, maar het karkas van de band nog intact is, kan alleen het loopvlak van de band vernieuwd worden. Het versleten loopvlak wordt door middel van speciale machines van de band afgeschuurd, en het karkas wordt omgezet naar een vernieuwde band middels standaard fabricagetechnieken.⁷⁹

Door het hergebruik van het karkas van de band zijn er minder grondstoffen nodig voor de productie van een nieuwe band. Daarnaast ligt het energieverbruik voor het fabriceren van de vernieuwde band een stuk lager vergeleken met geheel nieuwe banden. Deze methode stelt echter strenge eisen aan het karkas waardoor niet elke band in aanmerking komt voor loopvlakvernieuwing.⁷⁹

Loopvlakvernieuwing wordt op dit moment vooral nog toegepast voor vrachtauto- en busbanden, met name vanwege de hoge aanschafprijs van deze banden.⁸⁰⁻⁸² Loopvlakvernieuwing is geen bestaande praktijk (meer) voor autobanden om dat dit niet economisch rendabel is.

6.2 Asfalt

Rubbersnippers vinden toepassing in onder andere bitumen, dat wordt gebruikt in de wegenbouw. De eerste vermelding van natuurrubber in bitumen dateert uit de jaren 40 van de negentiende eeuw. Rond 1960 zijn de eerste wegen met zogenaamd 'asfalt-rubber' aangelegd.⁸³ Op dit moment wordt asfalt-rubber over de hele wereld toegepast. Gebruikte autobanden worden hiertoe vermalen tot fijne rubbersnippers. De grootte van de snippers is van groot belang voor de uiteindelijke toepassing, zo

vereist het gebruik van rubbersnippers in asfalt een deeltjesgrootte van maximaal een paar millimeter tot een paar honderd nanometer.^{84, 85}

Asfalt-rubber wordt veelal verkregen middels het zogenaamde 'natte proces'. Zeer fijngemalen rubbersnippers worden opgelost in de bitumen. De oliën uit het bitumen zwellen het rubber waardoor een gel-achtig materiaal wordt gevormd dat kan worden gemengd met de andere componenten in asfalt.⁸⁴

Verskillende onderzoeken laten zien dat over een langere periode het gebruik van asfalt-rubber meer kosteneffectief is dan het gebruik van standaard asfalt of het gebruik van asfalt gemengd met andere kunststoffen.^{84, 86}

6.3 Liquefactie

Liquefactie is een proces waarin een vaste stof of gas wordt omgezet in een vloeistof. Het kan worden onderverdeeld in pyrolyse, indirecte liquefactie en directe liquefactie. Veel van deze processen zijn rond de Tweede Wereldoorlog ontwikkeld om vloeibare brandstoffen uit steenkool te maken.⁸⁷

Pyrolyse, verhitting onder uitsluiting van zuurstof, kan worden gezien als een vorm van liquefactie. Pyrolyse van rubber resulteert in een mengsel van gassen, vloeistoffen/oliën en vaste stoffen.⁷² De gassen en oliën kunnen gebruikt worden als brandstof. De vaste stof die ontstaat na pyrolyse bevat de carbon black die is toegevoegd aan de rubberformulering. De kwaliteit van deze vaste stof is echter lager dan de oorspronkelijke carbon black die is gebruikt voor de productie van nieuwe autobanden. Hierdoor kan het vaste pyrolyse residu alleen gebruikt kan worden als vuller en kleurstof voor laagwaardige rubber producten.⁸⁸

Sinds 2016 heeft het Limburgse bedrijf Black Bear een pyrolyseproces waarmee carbon black uit end-of-life autobanden kan worden gemaakt met voldoende kwaliteit voor de fabricage van nieuwe autobanden. Hiertoe worden de rubbersnippers verhit tot een hoge temperatuur (500-700 °C) in een zuurstofarme omgeving. Het hele proces van rubbersnipper tot carbon black duurt ongeveer twee uur.⁸⁹ De productiecapaciteit van deze fabriek bedraagt 5,000 ton carbon black per jaar. De prijs van deze carbon black is gelijk aan die van op aardolie gebaseerde carbon black.⁹⁰ Op dit moment zoekt Black Bear naar partners en financiers om een tweede fabriek te kunnen openen.⁹¹ Van het Black Bear proces is alleen informatie te vinden die is vrijgegeven door Black Bear. Tot op heden zijn er geen andere openbare bronnen beschikbaar over dit proces.

Onderzoekers van de Universiteit Twente werken aan een andere techniek om carbon black uit afgedankte banden te winnen. In dit proces, dat flits liquefactie wordt genoemd, worden rubbersnippers zeer snel verhit tot 500 °C gedurende een paar seconden, waarna het resulterende mengsel weer wordt afgekoeld. Het onderzoek naar dit proces bevindt zich echter nog in de beginfase.^{92, 93}

6.4 De-vulkanisatie

Vanuit het oogpunt van een circulaire economie wordt mechanische recycling van een materiaal (malen, smelten en vormen tot een nieuw product) geprefereerd aangezien dit het minste energie kost bij een zo efficiënt mogelijk hergebruik van het materiaal. In tegenstelling tot thermoplastische materialen zoals het bekende PET (polyester) is het in het geval van rubber niet mogelijk om het materiaal te smelten en daarna te vormen tot een nieuw product. De-vulkanisatie, een methode om de stabiele chemische bindingen in een rubber te verbreken, zodat de rubber moleculen zich weer als een thermoplastisch materiaal gaan gedragen, zou dan ook vanuit de circulaire economie een gewenste recycling methode zijn.⁷

De-vulkanisatie is het proces waarbij de zwavel verbindingen tussen de rubberketens worden verbroken terwijl de rubberpolymeerketens intact blijven. Hierdoor zouden in theorie alle rubbermoleculen weer terug gewonnen kunnen worden. Het de-vulkanisatieproces gebeurt vaak door middel van een combinatie van thermomechanische en thermochemische behandeling. Rubbersnippers worden mechanisch gekneed/gemixt op hoge temperatuur (180-220 °C) in de aanwezigheid van chemicaliën die de zwavelbindingen kunnen verbreken.^{78, 94}

Autobanden bestaan uit verschillende soorten rubber met elk hun eigen de-vulkanisatie eigenschappen. Het blijkt dat SBR en BR de lastigste rubbers zijn om te de-vulkaniseren omdat deze polymeerketens de eigenschap hebben om te recombineren en zo een ongecontroleerd vernet systeem te vormen.⁷ Veel gebruikte de-vulkanisatie chemicaliën zijn amines en disulfides, waarvan disulfides het beste resultaat geven. Daarnaast worden vaak weekmakers toegevoegd om de diffusie en dispersie van deze de-vulkanisatie chemicaliën te verbeteren.⁹⁵ Saiwari, *et al.*⁷ konden autobandrubber tot 70% de-vulkaniseren in laboratorium testen. De auteurs concluderen dat de aanwezigheid van silica en silanen in het rubber het de-vulkanisatieproces minder effectief maakt vergeleken met banden die carbon black als vulmiddel bevatten.

In een vervolg onderzoek hebben Dierkes *et al.*⁹⁶ een continu de-vulkanisatieproces ontwikkeld met een capaciteit van 2 kg/h. Dierkes laat in het NRC van maart 2017 optekenen dat zij meent dat over twee à drie jaar de eerste de-vulkanisatie fabriek voor autobanden operationeel is.⁹⁷

Alternatieven voor thermochemische de-vulkanisatie zijn de-vulkanisatie middels ultrageluid of sulfidebinding verbrekende bacteriën.⁷⁸ Beide technieken zijn echter nog niet zo ver ontwikkelt als thermochemische de-vulkanisatie.

7 De autoband van de toekomst

Onderzoek naar de verduurzaming van autobanden richt zich niet alleen op het duurzaam produceren van de rubberformulering, maar ook op een compleet nieuw ontwerp van de autoband. Een aantal bandenfabrikanten heeft recent hun visie op het ontwerp van de autoband van de toekomst gepresenteerd. De ontwikkelingstijden van zo'n nieuwe band worden op 10-20 jaar geschat.

7.1 Polyurethaan banden

Polyurethaan (PU) is een condensatiepolymeer, wat als voordeel heeft dat het door hydrolyse (reactie met water of alcohol) weer teruggebracht kan worden tot de originele bouwstenen, ofwel chemische recycling. Daarnaast zijn er geen reactieve groepen meer aanwezig, waardoor problemen die bij rubber veroudering optreden minder zullen optreden. PU heeft een lagere rolweerstand, hoger laadvermogen en een hogere slijtweerstand dan rubber. Echter heeft PU een hogere hardheid dan rubber waardoor het minder demping biedt dan een rubberband. Vanwege de lagere hardheid van rubber, heeft rubber ook een betere overbrenging van de aangedreven wielen op het wegdek. Daarnaast kan PU warmte minder goed afvoeren dan rubber, wat problemen geeft bij hogere snelheden en hevig remmen.

In 1961 bracht Goodyear een band op de markt op basis van Neothaan, een synthetisch polyurethaan rubber. Echter boden deze banden slechte rijeigenschappen bij nat weer en bij hevig remmen smolt het polyurethaan.⁹⁸

Amerityre heeft in het eerste decennium van de 21 eeuw een PU band ontworpen die geschikt zou zijn voor auto's, de Arcus band genaamd. De productie van PU heeft een lager energieverbruik dan de productie van rubber. De band heeft de Amerikaanse teststandaard FMVSS 139 succesvol doorstaan.⁹⁹ Amerityre is echter gestopt met de verdere ontwikkeling van PU autobanden wegens gebrek aan financiële middelen.¹⁰⁰

Een autoband van de toekomst zou kunnen bestaan uit een PU karkas met een rubber loopvlak om de onvolkomenheden van PU te ondervangen.

7.2 Conceptbanden

Michelin heeft in 2017 een conceptband genaamd VISION gepresenteerd dat hun visie op de autoband van de toekomst laat zien. Deze band is een wiel en een band ineen en is daardoor luchtvlrij. Dit heeft als voordeel dat de band niet lek kan raken. De band wordt gemaakt door het 3D-printen van biobased materialen in een open structuur gebaseerd op de natuurlijke vormen van bijvoorbeeld honingraten. Door het gebruik van 3D-printtechnieken kan het loopvlak van de band vernieuwd worden wanneer deze versleten is, of wanneer omstandigheden vragen om een ander profiel van het loopvlak.^{101, 102}

Goodyear heeft ook een concept voor een autoband van de toekomst ontwikkeld, genaamd Oxygene. Deze band is net als Michelins VISION een luchtvlrije band en wiel ineen met een open structuur. Net als Michelins VISION concept zal deze band gemaakt worden door 3D-printen maar in dit geval met rubberpoeder uit gerecyclede autobanden.¹⁰³

Bridgestone heeft in 2013 zijn tweede generatie luchtvlrije conceptbanden geïntroduceerd. Deze band is ook een wiel en een band ineen, maar bevat spaken om het gewicht van de auto te ondersteunen. De spaakstructuur is gemaakt van een recyclebare thermoplastische hars. Deze banden zijn ook daadwerkelijk geproduceerd. Op dit moment kunnen de banden gebruikt worden onder een auto tot 410 kg en tot een maximale snelheid van 60 km/h.¹⁰⁴ Bridgestone heeft ook een fietsband ontwikkeld

gebaseerd op dezelfde technologie. Deze banden worden op dit moment getest, en de planning is om deze banden in 2019 op de markt te brengen.¹⁰⁵

Het Koreaanse Hankook Tire heeft ook een lucht vrije band ontwikkeld. Deze banden zijn inmiddels getest onder een elektrische auto tot 130 km/h. Het bedrijf doet geen uitspraken over of het product op de markt komt, wanneer en voor welke prijs.¹⁰⁶

8 Conclusies

Een rubber autoband bestaat uit een complex mengsel van stoffen die samen de rubberformulering vormen. Rubber wordt gekenmerkt door een hoge veerkracht als gevolg van de vernetting van de rubbermoleculen tot een 3D-netwerk door middel van vulkanisatie.

Een belangrijke stof in het vulkanisatie proces is zinkoxide. Vanwege de schadelijke effecten van zink(oxide) op met name het aquatische milieu wordt er onderzoek gedaan naar het verlagen van de hoeveelheid zinkoxide of zelfs het vervangen van zinkoxide door andere stoffen. Er zijn veel verschillende (voornamelijk) academische studies die potentiële alternatieven beschrijven. Deze alternatieven worden echter vaak enkel getest in een beperkt aantal typen rubber, in een formulering die afwijkt van een autobandenrubberformulering en/of op een kleine schaal die niet te vergelijken is met die van de productie van een autoband. Daarnaast zijn er meerdere octrooien van bekende (auto)bandenfabrikanten die alternatieven beschrijven. Concluderend vanuit de beschikbare literatuur zou het verminderen van het gebruik van zinkoxide in banden op termijn haalbaar moeten kunnen zijn. Echter zal in toekomstig onderzoek de nadruk moeten liggen op het testen van deze alternatieven op een daadwerkelijke autobandenrubberformulering. Volledige vervanging van zinkoxide is onzeker en zal meer tijd en onderzoek vergen naar functionele- of materiaal alternatieven.

Kobalt speelt een belangrijke rol in de hechting van de stalen verstevigingskoorden in een band aan de rubbermatrix. De mate van hechting is cruciaal voor de veiligheid van de band, bij onvoldoende hechting kan een klapband optreden. Kobalt kan daarom niet zomaar weggelaten worden. Echter zou de hoeveelheid kobalt verminderd kunnen worden door het alleen toe te voegen daar waar het een functie heeft, namelijk op het grensvlak van het staal en rubber. Een kobalt bevattende coating om de stalen verstevigingskoorden wordt op dit moment al commercieel toegepast en zou een goede optie zijn om de hoeveelheid kobalt in het rubber van de band te verlagen.

Aan de rubberformulering worden minerale oliën als weekmaker toegevoegd. Vanaf 2010 is er wetgeving van kracht die het gebruik van minerale oliën met hoge concentraties PAKs verbiedt, waardoor er op dit moment vooral bewerkte petrochemische oliën zoals TDAE worden gebruikt. Er zijn verschillende onderzoeken naar het vervangen van deze petrochemische oliën door plantaardige oliën gerapporteerd. De affiniteit van klassieke plantaardige oliën voor de rubberformulering is echter lager vergeleken met petrochemische oliën waardoor het grootschalig gebruik van plantaardige oliën in rubber op dit moment beperkt is. Meer onderzoek naar geschikte biobased alternatieven kan resulteren in een duurzaam en niet-giftig alternatief voor fossiele aromatische minerale oliën.

Naast het verlagen van de hoeveelheid zorgwekkende stoffen is er ook steeds meer aandacht voor het recyclen van autobanden. Autobanden kunnen worden vernalen tot rubber granulaat met diverse toepassingen, bijvoorbeeld kunstgrasvelden. Daarnaast kan het rubbergranulaat worden ingezet als alternatieve brandstof om warmte te genereren voor diverse industriële processen.

Pyrolyse is een methode waarmee bijvoorbeeld de carbon black uit een band terug gewonnen kan worden, zodat het in potentie hergebruikt kan worden bij de productie van nieuwe rubbermaterialen. Met het oog op een circulaire economie is het de-vulkaniseren van autobandenrubber een aantrekkelijkere optie. Tijdens de-vulkanisatie worden de kruisverbindingen tussen de rubbermoleculen verwijderd, waarna vanuit de verkregen grondstoffen weer deels een nieuw rubberproduct gevormd kan worden. Op dit moment is er nog geen commercieel de-vulkanisatieproces, maar verwacht wordt dat dit over een aantal jaar operationeel zal zijn.

Mogelijk zal in de (verre) toekomst het ontwerp van de autoband volledig veranderen. De lucht gevulde rubber band zal verdwijnen en plaats maken voor een band gevormd door middel van 3D-printen die zal bestaan uit circulaire grondstoffen en materialen. Hiervoor zijn echter nog veel innovaties noodzakelijk, zowel op het gebied van materiaal ontwikkeling als op het vlak van circulaire duurzame chemie.

9 Reflectie op de interviews

Een schriftelijke lijst met interviewvragen (bijlage 10.1) is verstuurd naar een aantal stakeholders uit het veld ter validatie van dit rapport en om inzicht te krijgen in informatie die niet beschikbaar is via het publieke domein. Twee partijen waren bereid om de vragenlijst schriftelijk te beantwoorden (bijlagen 10.2 en 10.3).

In bijlage 10.2 geven em. prof. dr. ir. Jacques W.M. Noordermeer en dr. dipl.-ing. Wilma Dierkes, beiden verbonden aan de Universiteit Twente, antwoord op de vragen met betrekking tot zink en kobalt. De reactie van Noordermeer en Dierkes is grotendeels in overeenstemming met de bevindingen in het huidige rapport en vormt een extra verdiepingsslag.

Met betrekking tot de reductie van zink(oxide) geven Noordermeer en Dierkes aan dat dit in principe mogelijk is (50% reductie is haalbaar door effectievere inzet). Ook zij geven aan dat voor significante reductie meer onderzoek noodzakelijk is.

Totale vervanging van zink(oxide) wordt niet mogelijk geacht, wat een andere conclusie is dan die in het huidige rapport wordt getrokken op basis van beschikbare literatuur; vervanging van zinkoxide is onzeker en zal meer tijd en onderzoek vergen naar functionele- of materiaal alternatieven.

Met betrekking tot kobalt komen Noordermeer en Dierkes tot een vergelijkbare conclusie als in het huidige rapport; door het toepassen van kobalt in de messing coating van de staalkoorden kan een significante reductie in kobalt worden bereikt. Volledige vervanging van kobalt is niet aan de orde in verband met productveiligheid (kans op klapband).

In bijlage 10.3 geeft de ETRMA (de European Tyre & Rubber Manufacturers Association) antwoord op de vragen met betrekking tot zink, kobalt, minerale oliën en rubber recycling. Ook de reactie van de ETRMA is grotendeels in overeenstemming met de bevindingen in het huidige rapport.

Met betrekking tot de reductie van zink(oxide) stelt de ETRMA dat de huidige rubberformuleringen al zijn geoptimaliseerd, wat suggereert dat reductie volgens de ETRMA niet mogelijk is. De ETRMA is hiermee behoudender in de conclusie over dit aspect dan het huidige rapport en Noordermeer en Dierkes.

Totale vervanging van zink(oxide) wordt niet mogelijk geacht, mede onder verwijzing naar het werk van Noordermeer *c.s.*

Met betrekking tot kobalt stelt de ETRMA, in overeenstemming met de bevindingen in dit rapport en met de reactie van Noordermeer en Dierkes, dat vervanging niet mogelijk is in verband met de productveiligheid. Volgens de ETRMA is de kans op emissies van kobalt uit rubber granulaat erg klein aangezien het kobalt sterk aan de rubber matrix gebonden is (wat in ogenschijnlijke tegenspraak is met de bevindingen van het RIVM). Opvallend genoeg refereert de ETRMA niet naar de kobalt houdende messing coating van Bekaert.

Met betrekking tot minerale oliën stelt de ETRMA dat deze noodzakelijk zijn in de productie en toepassing van rubber banden en dat deze niet eenvoudig kunnen worden vervangen door plantaardige oliën. Dit is in grote lijnen in overeenstemming met de bevindingen in het huidige rapport. Mogelijkheden tot het ontwikkelen van alternatieve biobased oliën worden niet genoemd. Verder geeft de ETRMA een uitgebreide reactie op mogelijkheden met betrekking tot recycling en end-of-life oplossingen voor rubberbanden.

WFBR concludeert dat de informatie in het huidige rapport over vervanging van milieubelastende stoffen op hoofdlijnen overeenkomt met de beschikbare kennis in het veld. De conclusies in het rapport met betrekking tot zink(oxide) reductie worden deels onderschreven, met uitzondering van de ETRMA. Wat betreft (korte termijn) vervanging van zink(oxide) bestaat een algemene consensus dat dit niet mogelijk is. Mogelijkheden voor de lange termijn worden echter niet genoemd in beide reacties. Met betrekking tot de vermindering van de hoeveelheid kobalt worden de conclusies in het huidige rapport wederom deels bevestigd door informatie uit het veld. Algehele vervanging van kobalt wordt door alle partijen niet mogelijk geacht in verband met productveiligheid. Met betrekking tot minerale oliën wordt aangegeven dat deze meerdere functies hebben en niet eenvoudig vervangen kunnen worden door plantaardige oliën, overeenkomstig met de bevindingen in dit rapport. Mogelijkheden voor andere biobased alternatieven worden echter niet onderkend.

Literatuur

1. European Chemicals Agency, ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction. <https://echa.europa.eu/documents/10162/176064a8-0896-4124-87e1-75cdf2008d59> (November 6th),
2. Jacques W.M. Noordermeer, Zin en Onzin in de discussies rond Bandengranulaat als invulmiddel voor voetbalvelden. <https://www.c2w.nl/upload/documents/tinymce/Zin-en-Onzin-rond-Bandengranulaat-als-invulmiddel-voor-voetbalvelden.pdf>
3. A.J. Verschoor; C.W.M. Bodar; R.A. Baumann, *Verkenning milieueffecten rubbergranulaat bij kunstgrasvelden*; RIVM; 3 Jul, 2018; DOI: 10.21945/RIVM-2018-0072.
4. Dietrich Overhoff, Tires. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2004.
5. Pace Tires, Car Tyre structures. <http://www.pace-tyres.com/tyre.aspx> (October 25th),
6. Hyun-Min Hwang; Matthew J. Fiala; Dongjoo Park; Terry L. Wade, Review of pollutants in urban road dust and stormwater runoff: part 1. Heavy metals released from vehicles. *International Journal of Urban Sciences* **2016**, 20 (3), 334-360 DOI: 10.1080/12265934.2016.1193041.
7. Sitisaiyidah Saiwari; Anke Blume; Wilma K. Dierkes; Jacobus W.M. Noordermeer, Devulcanization : Short-loop Recycling of Passenger Car Tires. In *6th International Conference Polymeric Materials in Automotive (PMA) & 22nd Slovak Rubber Conference (SRC)*, Bratislava, Slovakia, 2015.
8. Hans-Wilhelm Engels; Herrmann-Josef Weidenhaupt; Manfred Pieroth; Werner Hofmann; Karl-Hans Menting; Thomas Mergenhagen; Ralf Schmoll; Stefan Uhrlandt, Rubber, 9. Chemicals and Additives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
9. Charles Goodyear, Improvement in India-Rubber Fabrics. US3633, 1844.
10. Brendan Rodgers; Syamal S. Tallury; William Klingensmith, Rubber Compounding. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2016; pp 1-60.
11. Nocil, Vulcanization & Accelerators. <http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf> (October 25th),
12. G. Heideman, Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds - mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives. University of Twente, 2004.
13. Adriaan S. Luyt, Differential scanning calorimetric study of the interaction of 2,2'-dibenzothiazole, sulfur, zinc oxide, and stearic acid in the presence of polyisoprene. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 44 (8), 1485-1489 DOI: doi:10.1002/app.1992.070440819.
14. Preetom Sarkar; Anil K. Bhowmick, Sustainable rubbers and rubber additives. *J Appl Polym Sci* **2018**, 135, 45701.
15. Vratislav Ducháček, Effect of zinc oxide concentration on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science* **1976**, 20 (1), 71-78 DOI: doi:10.1002/app.1976.070200107.
16. Amir Moezzi; Andrew M. McDonagh; Michael B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 185-186, 1-22 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
17. A. A. Gujel; M. Bandeira; C. Menti; D. Perondi; R. Guégan; M. Roesch-Ely; M. Giovanela; J. S. Crespo, Evaluation of vulcanization nanoactivators with low zinc content: characterization of zinc oxides, cure, physico-mechanical properties, Zn²⁺ release in water and cytotoxic effect of EPDM compositions. *Polymer Engineering & Science* **2018**, 58 (10), 1800-1809 DOI: doi:10.1002/pen.24781.
18. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska; Teofil Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* **2014**, 7 (4), 2833.
19. G. Heideman; R. N. Datta; J. W. M. Noordermeer; B. van Baarle, Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95 (6), 1388-1404 DOI: 10.1002/app.21364.
20. Bindu Panampilly; Sabu Thomas, Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber. *Polymer Engineering & Science* **2013**, 53 (6), 1337-1346 DOI: 10.1002/pen.23383.
21. Kumarjyoti Roy; Md. Najib Alam; Swapan Kumar Mandal; Subhas Chandra Debnath, Surface modification of sol-gel derived nano zinc oxide (ZnO) and the study of its effect on the properties of styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2014**, 4 (4), 133-142 DOI: 10.1007/s40097-014-0127-9.
22. Hengzhi Chen; Zhengkui Guo; Lingling Jia, Preparation and surface modification of highly dispersed nano-ZnO with stearic acid activated by N,N'-carbonyldiimidazole. *Materials Letters* **2012**, 82, 167-170 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.036>.
23. Saeed Taghvaei-Ganjali; Mercedeh Malekzadeh; Mona Farahani; Ali Abbasian; Morteza khosravi, Effect of surface-modified zinc oxide as cure activator on the properties of a rubber compound based on NR/SBR. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122 (1), 249-256 DOI: doi:10.1002/app.33919.

-
24. Victor Khrenov; Markus Klapper; Mathias Koch; Klaus Müllen, Surface Functionalized ZnO Particles Designed for the Use in Transparent Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206 (1), 95-101 DOI: doi:10.1002/macp.200400213.
 25. Geert Heideman; Jacques W. M. Noordermeer; Rabin N. Datta; Ben van Baarle, Effect of Zinc Complexes as Activator for Sulfur Vulcanization in Various Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* **2005**, 78 (2), 245-257 DOI: 10.5254/1.3547881.
 26. S. Moresco; M. Giovanela; L. N. Carli; J. S. Crespo, Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *Journal of Cleaner Production* **2016**, 117, 199-206 DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.01.013.
 27. Geert Heideman; Jacques W. M. Noordermeer; Rabin N. Datta; Ben van Baarle, Various Ways to Reduce Zinc Oxide Levels in S-SBR Rubber Compounds. *Macromolecular Symposia* **2006**, 245-246 (1), 657-667 DOI: 10.1002/masy.200651393.
 28. A. Susanna; L. Armelao; E. Callone; S. Dirè; M. D'Arienzo; B. Di Credico; L. Giannini; T. Hanel; F. Morazzoni; R. Scotti, ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 275, 245-252 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.017>.
 29. A. Susanna; M. D'Arienzo; B. Di Credico; L. Giannini; T. Hanel; R. Grandori; F. Morazzoni; S. Mostoni; C. Santambrogio; R. Scotti, Catalytic effect of ZnO anchored silica nanoparticles on rubber vulcanization and cross-link formation. *European Polymer Journal* **2017**, 93, 63-74 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.029>.
 30. Amit Das; De-Yi Wang; Andreas Leuteritz; Kalaivani Subramaniam; H. Chris Greenwell; Udo Wagenknecht; Gert Heinrich, Preparation of zinc oxide free, transparent rubber nanocomposites using a layered double hydroxide filler. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (20), DOI: 10.1039/c0jm03784b.
 31. Kumarjyoti Roy; Md Najib Alam; Swapan Kumar Mandal; Subhas Chandra Debnath, Preparation of zinc-oxide-free natural rubber nanocomposites using nanostructured magnesium oxide as cure activator. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132 (43), n/a-n/a DOI: 10.1002/app.42705.
 32. Geert Heideman; Jacques W. M. Noordermeer; Rabin N. Datta; Ben van Baarle, Multifunctional Additives as Zinc-Free Curatives for Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* **2006**, 79 (4), 561-588 DOI: 10.5254/1.3547952.
 33. A. Zanchet; F. D. B. de Sousa; J. S. Crespo; C. H. Scuracchio, Activator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization additives. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 174, 437-446 DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.329.
 34. Yulia Glebova; Nikolai Severin; Vladimir Shershnev; Jürgen P. Rabe, Nitrogen-doped graphene as an alternative to ecotoxic zinc oxide in rubbers. *Journal of Applied Polymer Science* **2018**, 135 (17), 46116 DOI: doi:10.1002/app.46116.
 35. Chunlin Zhu; Zhangqi Feng; Mengmeng Fan; Chuntao Chen; Bo Ma; Jiazhi Yang; Dongping Sun, Biosynthesis approach to nitrogen doped graphene by denitrifying bacteria CFMI-1. *RSC Advances* **2014**, 4 (76), 40292-40295 DOI: 10.1039/c4ra06552b.
 36. Yulia Glebova; Jürgen P. Rabe; Nikolai Severin, Rubber compositions with low content of zinc oxide. EP3130630, 2017.
 37. Nicola Constantini; Georges Marcel Victor Thielen; Frank Schmitz, Rubber composition and pneumatic tire with low zinc content 2010.
 38. Hajo Weinreich, Rubber composition and tyres made from same. DE102008008105, 2009.
 39. Robert M. Bosch, Manufacture of Coated Materials For Use as Activators In Sulphur Vulcanization. US2010311914, 2010.
 40. Rubber Nano Products, Co-activators for superior production & performance. <https://rubbernano.co.za/products/> (October 18th),
 41. Francesca de Risi; Hajo Weinreich, Zinc oxide-free, sulfur-crosslinkable rubber mixture, useful for making treads of tires, comprises a synthetic diene rubber and a dithiocarbamate accelerator DE102009059207, 2011.
 42. Wenbo Song; Zhibin Han; Haiping Wang; Yutian Shen; Renguo Li; Zhongji Gao; Xinfang; Lihou Xue, Zinc oxide-free tire tread rubber. CN107674260, 2018.
 43. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) Bureau REACH, Annex XV Restriction Report Proposal for a Restriction. https://echa.europa.eu/documents/10162/23665416/rest_rubber_granules_axvreport_annex_7667_en.pdf/c4df5bf2-6999-2fdd-84ff-d1e90898ed3e (November 6th),
 44. W. Stephen Fulton, Steel Tire Cord-Rubber Adhesion, Including the Contribution of Cobalt. *Rubber Chemistry and Technology* **2005**, 78 (3), 426-457.
 45. Roop S. Bhakuni; Surendra K. Chawla; D. K. Kim; D. Shuttleworth, Tire Cord. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.

46. H. Wayne Richardson, Cobalt Compounds. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003.
47. W. Stephen Fulton; Graham C. Smith; Keith J. Titchener, Interfacial microanalysis of rubber–tyre-cord adhesion and the influence of cobalt. *Applied Surface Science* **2004**, 221 (1-4), 69-86 DOI: 10.1016/s0169-4332(03)00805-5.
48. Senthil K. Jayaseelan; W. J. Van Ooij, Rubber-to-metal bonding by silanes. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2001**, 15 (8), 967-991 DOI: 10.1163/15685610152542397.
49. N. Mandal; P. Sajith; S. L. Agrawal; S. Bandyopadhyay; R. Mukhopadhyay; B. D'Cruz; A. S. Deuri, Synthesis of Cobalt Adhesion Promoters and Their Evaluation in a Passenger Radial-Belt Skim Compound. *The Journal of Adhesion* **2007**, 81 (9), 911-923 DOI: 10.1080/00218460500222843.
50. William J. Vanooij; Prasan B. Harakuni; Guy Buytaert, Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **2009**, 82 (3), 315-339 DOI: 10.5254/1.3548251.
51. Guy Buytaert; Yiwen Luo, Study of Cu–Zn–Co ternary alloy-coated steel cord in cobalt-free skim compound. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2014**, 28 (16), 1545-1555 DOI: 10.1080/01694243.2014.903567.
52. Bekaert, <https://www.bekaert.com/en/products/automotive/exterior/tawi-coating> (September 25th),
53. Guy Buytaert; Baoxing Wang; Yiwen Luo, Superior adhesion of rubber and steel cord coated with Cu-Zn-Co ternary alloy. *Rubber World* **2015**, 252 (6).
54. H. Yan; J. Dowries; P. J. Boden; S. J. Harris, Use of Zinc Alloy Coatings on Steel Cord Reinforcement in Vehicle Tyres. *Transactions of the IMF* **1999**, 77 (2), 71-74 DOI: 10.1080/00202967.1999.11871250.
55. J. Giridhar; W. J. van Ooij, Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II: Corrosion, dezincification and sulfidation of the alloy coatings. *Surface and Coatings Technology* **1992**, 53 (1), 35-47 DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90101-F](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90101-F).
56. Norman G. Endter; Charles N. Meier; Lewis T Lukich, Wire Cable-to-Rubber Adhesion. US3517722, 1970.
57. Gyung Soo Jeon; Min Hyeon Han; Gon Seo, Effect of Tetrachlorobenzoquinone on the Adhesion between Rubber Compound and Brass-plated Steel Cord. *The Journal of Adhesion* **1999**, 69 (1-2), 39-57 DOI: 10.1080/00218469908015918.
58. A. Petchkaew, Implications of non-carcinogenic pah-free extender oils in natural rubber based tire compounds. University of Twente, 2015.
59. Raj B. Durairaj, Resorcinol Based Resins and Applications. In *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; pp 179-261.
60. Gyung Soo Jeon; Gon Seo, Promotion effect of a chlorotriazine derivative on the adhesion between rubber compounds and a brass-plated steel cord. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2001**, 15 (6), 689-701 DOI: 10.1163/156856101750430431.
61. Gyung Soo Jeon; Gon Seo, p-Hydroxy-benzoic acid as an adhesion promoter for rubber compounds to a brass-plated steel cord. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2001**, 15 (4), 483-498 DOI: 10.1163/156856101300157579.
62. Andrea Re Depaolini; Giancarlo Bianchi; Daniele Fornai; Angela Cardelli; Marco Badalassi; Camillo Cardelli; Enrico Davoli, Physical and chemical characterization of representative samples of recycled rubber from end-of-life tires. *Chemosphere* **2017**, 184, 1320-1326 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.093>.
63. Yokohama, Industry Innovations. <https://www.yokohamatire.com/tires-101/advanced-information/tech-lab/industry-innovations> (October 1st),
64. Yokohama, Bluearth. <https://www.yokohama-online.com/Sustainability/BluEarth> (October 1st),
65. James Tate, The Science Behind Yokohama's Orange Oil Tires. <https://www.popularmechanics.com/cars/hybrid-electric/a7593/the-science-behind-yokohamas-orange-oil-tires-8146348/>
66. Michelin, Primacy™ MXM4®. <https://www.michelin.ca/CA/en/tires/products/primacy-mxm4.html> (October 1st),
67. William Marshall Thompson; Xavier Saintigny, Tire tread for high performance tires. US2013096248, 2013.
68. Goodyear, Goodyear Using Soybean Oil-Based Rubber in Tires. <https://corporate.goodyear.com/en-US/media/news/goodyear-using-soybean-oil-based-rubber-in-tires.html> (September 28th),
69. Stephan Rodewald; George Jim Papakonstantopoulos; Bruce Raymond Hahn, Rubber Composition Containing Specialized Soybean Oil and Tire with Component. US2018148566, 2018.
70. Takayuki Hattori; Toshiaki Sakaki; Naoya Ichikawa; Takao Wada, Rubber composition and pneumatic tire using the same EP1790688, 2007.

71. Desmond Threadingham; Werner Obrecht; Wolfgang Wieder; Gerhard Wachholz; Rüdiger Engehausen, Rubber, 3. Synthetic Rubbers, Introduction and Overview. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
72. John P. Paul, Recycling, Rubber. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2006.
73. E. P. Rhodes; Z. Ren; D. C. Mays, Zinc leaching from tire crumb rubber. *Environmental science & technology* **2012**, 46 (23), 12856-63 DOI: 10.1021/es3024379.
74. De raad van de Europese Unie, Richtlijn 1999/31/EG van de raad van 26 april 1999 betreffende het storten van afvalstoffen. Artikel 5.3 (d). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/NL/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0031&from=en>
75. Morton A. Barlaz; William E. Eleazer; Daniel J. Whittle, Potential To Use Waste Tires As Supplemental Fuel In Pulp And Paper Mill Boilers, Cement Kilns And In Road Pavement. *Waste Management & Research* **1993**, 11 (6), 463-480 DOI: <https://doi.org/10.1006/wmre.1993.1050>.
76. Xiang Shu; Baoshan Huang, Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Construction and Building Materials* **2014**, 67, 217-224 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.027>.
77. Carmine Lucignano; Alessandro Gugliemotti; Fabrizio Quadrini, Compression Moulding of Rubber Powder from Exhausted Tyres. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2012**, 51 (4), 340-344 DOI: 10.1080/03602559.2011.625378.
78. J. Karger-Kocsis; L. Mészáros; T. Bárány, Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science* **2013**, 48 (1), 1-38 DOI: 10.1007/s10853-012-6564-2.
79. RecyBEM, Loopvlakvernieuwing. <https://www.recybem.nl/nl/oude-banden/verwerking/ladder-van-lansink/hergebruik/loopvlakvernieuwing> (October 3rd),
80. Goodyear, Loopvlakvernieuwing. https://www.goodyear.eu/nl_nl/truck/services/retreading/ (October 3rd),
81. Bridgestone, Loopvlakvernieuwing. <https://www.bridgestone.nl/vrachtwagen/loopvlakvernieuwing/> (October 3rd),
82. Euromaster, Vier-levensstrategie. <https://www.euromaster.nl/zakelijk/truck/de-vier-levensstrategie> (October 3rd),
83. Davide Lo Presti; Gordon Airey; Pedro Partal, Manufacturing Terminal and Field Bitumen-Tyre Rubber Blends: The Importance of Processing Conditions. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* **2012**, 53, 485-494 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.899>.
84. Davide Lo Presti, Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials* **2013**, 49, 863-881 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007>.
85. Hongru Yao; Shuai Zhou; Shifeng Wang, Structural evolution of recycled tire rubber in asphalt. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, 133 (6), DOI: 10.1002/app.42954.
86. Munir D. Nazzal; Md Tanvir Iqbal; Sang Soo Kim; Ala R. Abbas; Moses Akentuna; Tanvir Quasem, Evaluation of the long-term performance and life cycle costs of GTR asphalt pavements. *Construction and Building Materials* **2016**, 114, 261-268 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.096>.
87. T. Kaneko; F. Derbyshire; E. Makino; D. Gray; M. Tamura; K. Li, Coal Liquefaction. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
88. Akbar A. Merchant; Mark A. Petrich, Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon. *AIChE Journal* **1993**, 39 (8), 1370-1376 DOI: doi:10.1002/aic.690390814.
89. De Ingenieur, Autobandenrecycler gaat terugwinnen carbon black uitbreiden. <https://www.deingenieur.nl/artikel/autobandenrecycler-gaat-terugwinnen-carbon-black-uitbreiden> (October 18th),
90. Black Bear, <https://blackbearcarbon.com/> (October 3rd),
91. Koos Schwartz, Black Bear wil autobanden recyclen in de hele wereld. *Trouw* September 7th, 2018.
92. De Ingenieur, Grondstof autobanden is terug te winnen met pyrolyse. <https://www.deingenieur.nl/artikel/grondstof-autobanden-is-terug-te-winnen-met-pyrolyse> (October 18th),
93. Universiteit Twente, Universiteit Twente en Continental Ontwikkelen Nieuw Proces voor Recycling Autobanden. <https://www.utwente.nl/nieuws/!/2018/5/32011/universiteit-twente-en-continental-ontwikkelen-nieuw-proces-voor-recycling-autobanden> (October 18th),
94. Sitisaiyidah Saiwari; Wilma K. Dierkes; Jacobus W.M. Noordermeer; Anke Blume, In *Best Practice for the Devulcanization of Sulfur-cured SBR Rubber*, Proceedings International Rubber Conference, DKT 2015, Nürnberg, Germany, 2015; Nürnberg, Germany, 2015; pp 1-17.
95. X. Cheng; P. Song; X. Zhao; Z. Peng; S. Wang, Liquefaction of ground tire rubber at low temperature. *Waste management* **2018**, 71, 301-310 DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.004.
96. Wilma K. Dierkes; Johannes Wilhelmus van Hoek; Sitisaiyida Saiwari; Louis A.E.M. Reuvekamp; G. Heideman; Anke Blume; Jacobus W.M. Noordermeer, C2C Technology for Passenger Car Tire Rubber by a

-
- Continuous Devulcanization Process. In *Proceedings Fall 190th Technical Meeting of Rubber Division, ACS*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2016; pp 1-38.
97. Dorine Schenk, Wat je van een oude autoband al niet kunt maken. *NRC* 10 maart, 2017.
98. Evan Ackerman, Goodyear's Illuminated Tires Promised a Whole New Frontier in Car Fashion. *IEEE Spectrum* February 28th, 2017.
99. Rob White, The paradigm shift has started. In *Automotive Industries*, *Automotive Industries: 2009*; Vol. 189, pp 84-85.
100. Amerityre stops work on automotive tyres. *European Rubber Journal* **2011**, 193 (6), S031-S031.
101. Michelin, Michelin's 3D printed VISION Tire first look. <https://www.youtube.com/watch?v=oJySiRH8lno> (September 28th),
102. Michelin, VISION, the Michelin Concept Tire, an Expression of Mobility for the Future. <https://michelinmedia.com/michelin-vision-concept-tire/> (September 28th),
103. Goodyear, Goodyear Oxygene - a Concept Tire Designed to Support Cleaner and More Convenient Urban Mobility. <https://www.youtube.com/watch?v=Ba-hRW6SP4o> (September 28th),
104. Bridgestone, Bridgestone Corporation Reveals Second Generation "Air Free Concept (Non-Pneumatic) Tire". <https://www.bridgestone.com/corporate/news/2013112101.html> (September 28th),
105. Bridgestone, Bridgestone Develops Next-Generation Bicycle Tire Designed Using "Air Free Concept". <https://www.bridgestone.com/corporate/news/2017041701.html> (September 28th),
106. Hankook, Hankook Tire's Future-oriented Tire Succeeds High-speed Driving without Air Pressure. **2015.**

10 Bijlagen

10.1 Interviews

Interviewvragen over het weren van milieubelastende stoffen in banden n.a.v. motie Kröger en van Eijs zoals verstuurd naar diverse stakeholders.

Zinkoxide:

1. Wat is de rol van zinkoxide in het vulkanisatieproces bij auto- en vrachtwagenbandenproductie?
2. Hoeveel zinkoxide is daadwerkelijk (minimaal) nodig? Hangt dit af van het type rubber (SBR, NR, etc.) en/of het type toepassing (loopvlak, zijvlak, etc.) en/of het type band (zomerband, winterband, etc.)?
3. Recent zijn er onderzoeken gepubliceerd die rapporteren over het gebruik van nano-zinkoxide. Wat is het effect van deeltjesgrootte op de werking van het zinkoxide, op de benodigde hoeveelheid zinkoxide per band en op milieutechnische eigenschappen zoals de migratie van zink uit restmateriaal? Denkt u dat nano-zinkoxide een goed alternatief voor conventioneel zinkoxide is? In hoeverre wordt dit alternatief nu toegepast en wat is de verwachting voor de toekomst?
4. Hoe worden op dit moment zinkoxide en stearinezuur toegevoegd? Als losse componenten? In een bepaalde volgorde?
5. Zijn er andere zinkverbindingen beschikbaar die de concentratie benodigde zink verlagen? En hoe effectief werken deze?
6. Zijn er zinkvrije verbindingen beschikbaar om de concentratie zink in banden te verlagen? En hoe effectief werken deze? Hoe effectief zijn (nano-)MgO en/of CaO?
7. Denkt u dat het haalbaar is om binnen 5 jaar zinkoxide volledig te vervangen door een andere zinkverbinding? En een zinkvrije verbinding? Waarom wel/niet? Wat is uw verwachting voor een termijn van 10 jaar?
8. Wat zijn de verwachte technische en economische consequenties van het gedeeltelijk of geheel vervangen van zinkoxide in de productie van banden?

Kobalt:

1. Wat is de rol van kobalt in de productie van banden?
2. Heeft kobalt naast het verbeteren van de hechting tussen messing en rubber nog een andere functie?
3. Is er een andere stof (metaal/niet-metaal) die de rol van kobalt kan overnemen?
4. Hoe kan de concentratie kobalt verlaagd worden? Wordt kobalt nu in bulk toegevoegd?
5. Is het realistisch om op korte termijn de hoeveelheid kobalt te verminderen?
6. Wat zijn de verwachte technische en economische consequenties van het gedeeltelijk of geheel vervangen van kobalt in de productie van banden?

Minerale oliën:

1. Wat is de functie van minerale oliën in een rubberformulering?
2. Welke minerale oliën worden op dit moment gebruikt in de productie van autobanden?
3. Kan de hoeveelheid olie verlaagd worden?
4. Kunt u wat vertellen over TDAE, MES en NAP? Hoe 'groen' zijn deze oliën?
5. Zouden plantaardige oliën een goede vervanger voor minerale oliën kunnen zijn? Zijn er andere biobased alternatieven bekeken of mogelijk?
6. Wat zijn de verwachte technische en economische consequenties van het gedeeltelijk of geheel vervangen van minerale oliën in de productie van banden?

Recycling:

1. Wat is volgens u de beste methode om banden te recyclen? Nu en in de toekomst?
2. Hoe werkt de-vulkanisatie? Welke producten worden gevormd in dit proces?
3. Zou de-vulkanisatie op korte termijn beschikbaar kunnen zijn? Is de kwaliteit van de de-vulkanisatie producten geschikt voor hergebruik in banden? Wat zijn de verwachtingen hiervan voor de toekomst?

-
4. Welke chemicaliën/weekmakers worden aan rubber toegevoegd voor het devulkanisatieproces? Zijn deze schadelijk voor het milieu? Vind je deze weer terug in een band gemaakt uit gedevulkaniseerd rubber?
 5. Hoe werkt pyrolyse? Welke producten worden gevormd in dit proces? Is de kwaliteit van de gevormde producten geschikt voor hergebruik in banden? Wat zijn de verwachtingen hiervan voor de toekomst?

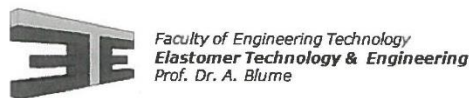
Toekomst:

1. Bandenfabrikanten zeggen 'groene' banden te maken omdat ze de rolweerstand van de band verminderen en daarmee energieverbruik verlagen. Hoe kunnen banden ook 'chemisch' groener (d.w.z. met minder zorgstoffen) gemaakt worden?
2. Waar is nog ruimte voor innovatie in rubberformuleringen voor banden?
3. Wordt er in de innovatie van banden rekening gehouden met de volgende levensfase van de band, c.q. de recycling van banden in nieuwe toepassingen? Speelt het concept 'safe-by-design' binnen de innovatie van banden?
4. Wordt er momenteel gewerkt aan innovatieve ontwikkelingen in bandenproductie die het huidige materiaalgebruik voor banden in de toekomst fundamenteel kunnen veranderen? Hoe kan zo'n verandering er uit zien? Op welke termijn kan een dergelijke verandering worden doorgezet?

10.2 Interviews

Deze bijlage bevat de schriftelijke reactie op de gestelde interviewvragen van em. prof. dr. ir. Jacques W.M. Noodermeer en dr. dipl.-ing. Wilma Dierkes, beiden verbonden aan de Universiteit Twente.

UNIVERSITEIT TWENTE.



Faculty of Engineering Technology
Elastomer Technology & Engineering
Prof. Dr. A. Blume

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu,
Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport,
Dhr. Richard Luit
Postbus 1
3720 BA Bilthoven



VAN
T +31 53 489 2529 / 4621
j.w.m.noordermeer@utwente.nl

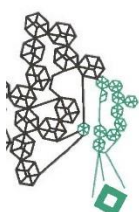
DATUM
3 december 2018
ONS KENMERK
ET18-ETE-01286.chs

PAGINA
1 van 7
BIJLAGEN
-

Korte Inleiding in Bandentechnologie

Bij autobanden spelen vier eigenschappen een hoofdrol:

- Rolweerstand, wat zich vertaalt in brandstofverbruik per gereden kilometer;
- Slipweerstand of tractie: de afstand waarin het voertuig uit rijden tot stilstand komt, respectievelijk uit stilstand optrekt;
- Slijtageweerstand;
- Bandengeluid.



De eerste drie zijn met elkaar verbonden in de zgn. magische driehoek van de bandentechnologie: verbetering van de ene eigenschap gaat ten koste van de andere twee. Met andere woorden, de drie eigenschappen zijn niet onafhankelijk van elkaar in te stellen. Zij hangen alle af van het dynamisch elastisch gedrag van de rubberen onderdelen waaruit de band is opgebouwd. Dit laatste wordt deels bepaald door de samenstelling van de diverse onderdelen van een band (10 – 15), en deels door de mate van vulkanisatie van de diverse rubberen onderdelen: zie later.

Betreffende Rolweerstand, Natte Slipweerstand en Bandengeluid is er Europese wetgeving, zoals weergegeven in de zgn. verplichte bandenlabeling ¹, welke voor de toekomst gestadig hogere eisen stelt. De slijtageweerstand is niet vastgelegd in Europa, omdat dat als wisselgeld wordt beschouwd t.o.v. de rol- en slip-weerstand, waaraan prioriteit is toegekend. In de VS worden wel eisen gesteld aan slijtageweerstand, maar daar wordt de rolweerstand weer niet meegenomen.

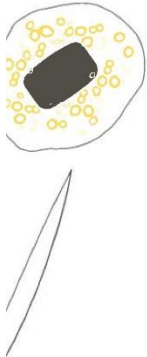
Bandengeluid staat grotendeels buiten deze discussie en hangt in sterke mate af van de mengselhardheid en het gebezigde loopvlak-profiel. Dat is voor de huidige vraagstelling minder relevant.

Banden vertegenwoordigen het directe contact van de bereider/chauffeur in of op het voertuig met het wegdek. Het netto contact per band met de weg bedraagt ongeveer 5 bij 5 cm, dus 25 cm²: een grote postzegel. Daarmee rijdt men desgewenst met >200 km/u over de Duitse

DE ONDERNEMENDE UNIVERSITEIT

Postbus 217
7500 AE Enschede
www.utwente.nl

Autobahn. Kortom, een band is een uiterst veiligheidsartikel en een bandenproducent wil zich wel tot meer dan 1000% verzekeren, dat wijzigingen aan hun bandenconcept niet ten nadele gaan van de veiligheid ervan, op straffe van majeure claims en in voorkomende gevallen faillissement.



Zink in autobanden

Betreffende de mogelijkheid om het gebruik van zink in zwavel-vulkanisatie van rubber te verlagen verwijzen wij gaarne naar het PhD-proefschrift van Dr. G. Heideman, d.d. 15 oktober 2004, en de vele publicaties daaraan ontleend op naam van G. Heideman². Het proefschrift is internationaal aangemerkt als stand-der-techniek dienaangaande³. Voor een recenter overzicht verwijzen wij gaarne naar Ref. 4.⁴

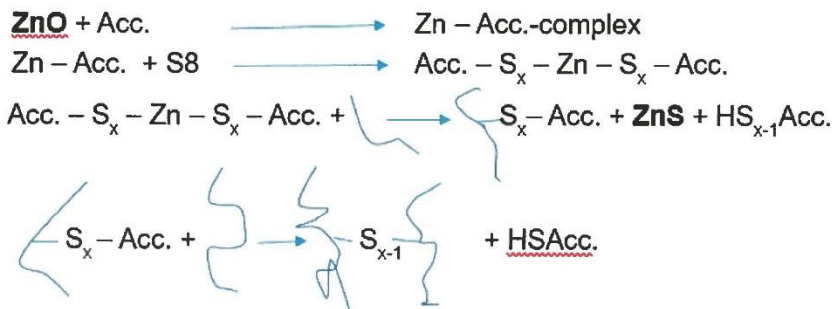
Met referte aan de gestelde vragen van het RIVM:

- 1- *Wat is de rol van zinkoxide in het vulkanisatieproces bij auto- en vrachtwagenbandenproductie?*

Zinkoxide is een onmisbare component van de zwavel-vulkanisatie van banden-rubberen onderdelen, waarbij de zgn. compounds van een kauwgom-achtige constitutie in een hoog elastische vaste vorm worden overgebracht. Deze vulkanisatie is chemisch gezien een nogal "chaotisch" proces, waarvan alle details nooit zijn onthuld en dat ook wel nooit helemaal begrepen zal worden. Desalniettemin staat en valt rubber met vulkanisatie. Zink is daarbij een vereiste in de vorm van zink-oxide, dat daarbij wordt omgezet in inert zink-sulfide: volgens onderstaande globale reactievergelijkingen. Dus, zonder zinkoxide geen vulkanisatie en derhalve geen autobanden.



Mechanisms assumed to take place during Sulfur Vulcanization:



Acc. = accelerator = versneller voor zwavelvulkanisatie

S₈, S_x, S_{x-1} = elementaire zwavel

ZnS: zink sulfide

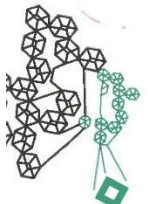
Zink wordt bij weten van ondergetekenden niet aangemerkt als "zwaar metaal". Vele enzymen in de natuur bevatten een zink-ion. Daarom hebben alle organismen een zekere hoeveelheid zink nodig om te kunnen overleven. Zinkoxide (ZnO) is een van de hoofdbestanddelen van



allerlei huid-crèmes en zonnebrandcrèmes, waarin het een positieve uitwerking heeft op de huid. In hogere concentraties opgelost in oppervlaktewater doodt het monocellulaire organismen, die als voedsel dienen voor vissen. Daarom staat zinkoxide te boek als "aquatoxisch". De belangrijkste bron voor zink in het oppervlaktewater is zink afkomstig van gegalvaniseerde middenbermbeveiligingen, zinken dakgoten e.d., respectievelijk van bandenslijtsel. Dat bandenslijtsel is primair afkomstig van het zgn. loopvlak, het deel van de band dat in direct contact staat met het wegdek. Op het loopvlak zijn ook vooral de eerdergenoemde bandenkenmerken: rol-, slip-, slijtage-weerstand en bandenlawaai van toepassing.

2- Hoeveel zinkoxide is daadwerkelijk (minimaal) nodig? Hangt dit af van het type rubber (SBR, NR, etc.) en/of het type toepassing(loopvlak, zijvlak, etc.) en/of het type band (zomerband, winterband, etc.)?

In bandenloopvlakken wordt, afhankelijk van de gebruikte basissoorten elastomeer (Natuurrubber (NR) en emulsie-SBR (E-SBR) voor vrachtwagenbanden; tegenwoordig voornamelijk solutie-SBR (S-SBR) en butadiëen rubber (BR) voor personenwagen-banden, althans wanneer in Europa geproduceerd) 1 à 2,5 gew% ZnO toegepast. Daarin vervult het drie functies: naast de rol als vulkanisatie-bestanddeel, verhoogt het in hogere concentraties ook de slijtweerstand van de band, en ten derde de oxidatie/ozon stabiliteit. Daarom kunnen de hoeveelheden toegepaste ZnO per producent, per band verschillen. NR en E-SBR hebben vanwege hun "verontreiniging" met niet-rubber bestanddelen van natuurlijke oorsprong, resp. de emulsifiers, meer ZnO nodig dan S-SBR en BR.



Refererend nogmaals aan het proefschrift van Dr. Heideman³, is dat werk voornamelijk uitgevoerd aan S-SBR, geïnspireerd op de toentertijd snelle opmars van het "Green Tyre" concept binnen Europa: personenwagenbanden loopvlakken versterkt met silica in plaats van roet⁵. Dit verlaagt de rolweerstand van bandenloopvlakken met ±30%, bij gelijkblijvende tractie en slijtage-weerstand, hetgeen zich vertaalt in ongeveer 5% reductie in brandstofverbruik. Vandaar de associatie met "Green". In het licht van het voorgaande komen de resultaten behaald in dat proefschrift met S-SBR er over het algemeen positiever uit ten opzichte van wat mogelijk is met de nog altijd grotendeels in gebruik zijnde NR en E-SBR.

Met uitzondering van Butylrubber voor de innerliner (binnenband), waarvan de vulkanisatie op een ander principe is gebaseerd, worden alle andere onderdelen van banden zwavelge vulkaniseerd, waarbij afhankelijk van de diverse bandenonderdelen, de verschillende producenten wereldwijd en lokale beschikbaarheid van grondstoffen, onderscheiden elastomeren worden gebruikt, alle met geringe verschillen in ZnO-gebruik. Dat valt gewoonlijk onder de onderlinge bedrijfsgeheimen van de verschillende producenten.

Zomer- vs. Winterbanden maakt geen wezenlijk verschil.

3- Recent zijn er onderzoeken gepubliceerd die rapporteren over het gebruik van nano-zinkoxide. Wat is het effect van deeltjesgrootte op de werking van het zinkoxide, op de benodigde hoeveelheid zinkoxide per band en op milieutechnische eigenschappen zoals de migratie van zink uit restmateriaal? Denkt u dat nano-zinkoxide een goed alternatief voor conventioneel zinkoxide is? In hoeverre wordt dit alternatief nu toegepast en wat is de verwachting voor de toekomst?

De verdienste van het reeds in het proefschrift van Heideman aangehaalde nano-zink is tot op heden niet helemaal uitgekristalliseerd. Normaal gebruikte ZnO: "Red Seal", bestaat uit



kristallen van ca. 0,3 – 1,0 μm en heeft een specifiek oppervlak van 3-5 [m^2/g]. Actieve ZnO met deeltjesgrootte 0,1 – 0,4 μm heeft een specifiek oppervlak van 30-50 [m^2/g]. De door Heideman onderzochte nano-ZnO had een gemiddelde deeltjesgrootte van 0,02-0,04 μm (= 20-40 nm), maar nog altijd slechts een specifiek oppervlak van 15-45 [m^2/g].

Bij het toepassen van nano-ZnO spelen de volgende overwegingen een rol:

- Op basis van het reactiemechanisme van de zwavel-vulkanisatie moet eenvoudigweg voldoende ZnO worden toegevoegd om aanvaardbare vulkanisatie te verkrijgen, of de ZnO nu in nano- of micro-grootte wordt aangeboden.
- Een hoog specifiek oppervlak verhoogt de toegankelijkheid van de ZnO voor de zwavel-versnellers, hetgeen de vulkanisatie enigszins sneller laat verlopen, maar uiteindelijk tot hetzelfde eind-resultaat leidt.
- Over het algemeen wordt voor de zwavel vulkanisatie een tweevoudige overmaat ZnO toegevoegd om zeker te zijn, dat voldoende ZnO aanwezig is voor volledige vulkanisatie (naast de andere positieve effecten van de overmaat voor banden, zie boven). Door scherper afstellen van de hoeveelheid ZnO zou een besparing met een factor 2 tot de mogelijkheden behoren.
- Nano ZnO-deeltjes zijn uitermate hygroscopisch (trekken water aan), waardoor de nano-ZnO meestal als suspensie in water wordt aangeboden. Voor de bereiding van huid-crèmes e.d. is dat een voordeel. Eveneens voor de productie van artikelen op (waterige) latex-basis: bijv. handschoenen en condooms. Voor normale rubber vulkanisatie is dat niet werkbaar: water leidt tot porositeit/schuimrubber, hetgeen om voordehand liggende redenen voor banden niet bijzonder gewenst is.

Vooralsnog zijn ondergetekenden terughoudend t.a.v. de brede inzetbaarheid van nano-ZnO, ondanks de soms jubelende verhalen in de pers. Bij ons weten wordt het (nog) niet toegepast.

4- *Hoe worden op dit moment zinkoxide en stearinezuur toegevoegd? Als losse componenten? In een bepaalde volgorde?*

Als losse componenten tezamen in het begin van de 1^e menging, voor roet-gevulde mengsels. In geval van silica-gevulde mengsels kan de ZnO beter later in de menging worden toegevoegd, aangezien de ZnO de neiging heeft met de silica in concurrentie te treden betreffende de silaan coupling agent, nodig voor de hechting van silica aan rubber.

5- *Zijn er andere zinkverbindingen beschikbaar die de concentratie zink verlagen? En hoe effectief werken deze?*

Zie proefschrift Heideman, hoofdstuk 5. Vaak wordt gesteld, dat niet de ZnO per se, maar zinkstearaat (het reactieproduct tussen ZnO en stearinezuur) het actieve bestanddeel in de vulkanisatie zou zijn. Echter, dat blijkt een over-simplificering. Door de enorme bijdrage van de steeraat-groep aan het molecuul-gewicht van Zn-stearaat, moeten excessief grote hoeveelheden Zn-stearaat worden toegevoegd teneinde voldoende vulkanisatie te verkrijgen. Dat blijkt geen oplossing om het verbruik aan zink te reduceren. Alternatieve opties, door Heideman onderzocht, zijn zink-2-ethylhexanoaat, zink-boraat en zink-m-glycerolaat. Met name de laatste heeft een relatief hoog gehalte aan zink-ionen per gram: 6,5 [mmol/g], versus 12,3 [mmol/g] voor ZnO. Daarmee valt enige winst te behalen, althans wanneer op gewichtsbasis de dubbele hoeveelheid zink-m-glycerolaat wordt toegevoegd t.o.v. ZnO. Daarmee wordt min of meer dezelfde hoeveelheid zink ingebracht. Men mag immers niet vergeten, dat ook in de vorm van een zink-verbinding voldoende zink moet worden aangeleverd om de vulkanisatie volledig



te laten verlopen. De andere twee verbindingen werken onvoldoende vanwege een te laag zinkgehalte.

6- Zijn er zinkvrije verbindingen beschikbaar om de concentratie zink in banden te verlagen? En hoe effectief werken deze? Hoe effectief zijn (nano-)MgO en/of Ca?

Zie proefschrift Heideman, hoofdstuk 6. Oxides van een groot aantal elementen zijn in de loop der jaren uitgeprobeerd als gedeeltelijke of gehele vervanger van zinkoxide: CdO, PbO, Bi₂O₃, CaO, HgO, CuO, BaO, MgO, NiO, InO en andere. CdO, HgO en PbO blijken over het geheel genomen de beste alternatieven voor ZnO. Echter, waar dit "zware metalen" betreft, is de remedie erger dan de kwaal.

MgO wordt vaker genoemd als alternatief voor ZnO. Het haalt ongeveer 75% van de eigenschappen van ZnO ten koste van een langere vulkanisatie-tijd. Idem voor CaO, maar tegen nog langere vulkanisatietijd dan MgO. Naast de teruggang in eigenschappen vertegenwoordigt de langere vulkanisatietijd uiteraard een economisch nadeel.

7- Denk u dat het haalbaar is om binnen 5 jaar zinkoxide volledig te vervangen door een andere zinkverbinding? Een zinkvrije verbinding? Waarom wel/niet? Wat is de verwachting voor een termijn van 10 jaar?

Neen, noch op termijn van 5, noch 10 jaar, op basis van het voorgaande. Afgezien van de winst welke behaald wordt/is met de toepassing van S-SBR in "Green Tyre" loopvlakken zou door verscherpte dosering van ZnO in NR en/of E-SBR banden compounds maximaal een besparing met een factor 2 haalbaar kunnen zijn. Nogmaals, ZnO wordt omgezet in ZnS volgens de reactievergelijking van de zwavel-vulkanisatie: zonder ZnO geen vulkanisatie.

8- Wat zijn de verwachte technische en economische consequenties van het gedeeltelijk of geheel vervangen van zinkoxide in de productie van banden?

Voor zover al niet in het voorgaande toegelicht zijn de risico's welke de bandenproducent loopt bij omschakeling naar gemodificeerde vulkanisatiesystemen dermate groot, respectievelijk er is eigenlijk nooit een breed toepasbaar alternatief voor ZnO gevonden, dat vanuit onze positie niet bekend is wat er binnenshuis wordt geëxperimenteerd bij de diverse banden-huizen. Het wachten is op de grote doorbraak, die in de afgelopen decennia nooit is gevonden. Aan de economische consequenties zijn we nog bij lange na niet toe.

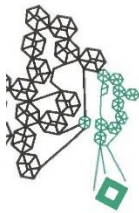
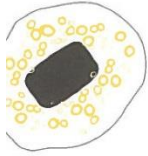
Kobalt in autobanden

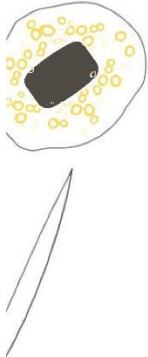
Ten aanzien van de rol van kobalt in autobanden spelen heel andere fenomenen.

1- Wat is de rol van kobalt in de productie van banden?

Bij radiaalbanen (de courante technologie) spelen drie soorten koord-versterking een rol:

1. De hieldraden: staalkoorden die de omtrek van de band op de velg vastleggen;
2. Het karkas, textiele koorden voor personenwagenbanden, staalkoorden voor vrachtwagenbanden en allerlei heavy duty banden (tractors, vliegtuigbanden, etc.), die voorkomen dat de band in laterale richting wordt opgeblazen.
3. De zgn. "gordel" van gevlochten staalkoord gebruikt om het loopvlak van de band vlak op de weg te houden, respectievelijk de buitenomtrek van de band te fixeren.





Aangezien er geen spontane hechting is tussen staalkoord en rubber, wordt de eerste voorzien van een nanometrisch dunne coating van messing. Het messing reageert gedurende de vulkanisatie met zwavel uit de rubber onder vorming van nanoscopisch kleine “paddestoeltjes” van CuS/ZnS. Hierdoor ontstaat als het ware een zwaluwstaart-verbinding tussen rubber en staalkoord.

De hechting aan de koorden is van extreem belang, aangezien bij loslaten een “klapband” kan/zal optreden. Gedurende het gebruik van de band, mede bepaald door het rijgedrag en verouderingsverschijnselen, ontstaan microscopisch kleine tot grotere scheurtjes in de band, waardoor water kan binnendringen tot het staalkoord en daar corrosie kan veroorzaken met loslaten tot gevolg. Min of meer bij toeval is jaren geleden door onze landgenoot, de Dr. Wim van Ooij (toentertijd werkzaam bij Enka, later AKZO; later hoogleraar in Cincinnati, USA) ontdekt dat Kobalt een positieve uitwerking heeft op bescherming tegen deze corrosie. Het mechanisme daarvan is zeer complex en gaat hier te ver om op in te gaan.

2- Heeft kobalt naast het verbeteren van de hechting tussen messing en rubber nog een andere functie?

Neen.

3- Is er een andere stof (metaal/niet metaal) die de rol van kobalt kan overnemen?

Waar kobalt wordt gerekend tot de “zware metalen”, kunnen ook een aantal andere “zware metalen” in mindere mate die rol spelen. Echter kobalt is het beste en het ene zware metaal door het andere vervangen, alleen omdat het zware metalen betreft, levert niets op.

4- Hoe kan de concentratie kobalt worden verlaagd? Wordt kobalt nu in bulk toegevoegd?

Kobalt wordt alleen toegevoegd in het zgn “skim-compound”, waarin de staalkoorden worden ingebed; daar waar de hechting tussen de staalkoorden en rubber ook echt aan de orde is. Het skim-compound vertegenwoordigt een klein deel van de totale band. “Door de band genomen” bevat een personenwagenband 1 gram kobalt, een vrachtwagenband 10 gram, omdat de laatste veel meer staalkoord bevat, naast z’n grotere gewicht.

5- Is het realistisch om op korte termijn de hoeveelheid kobalt te verminderen?

Een nieuw soort gecoat staalkoord, TAWITM, ontwikkeld door N.V. Bekaert SA, België, kan het gebruik van kobaltzouten met globaal een factor 10 verminderen. De statische en dynamische hechting tussen staalkoord en rubber in hete en vochtige omstandigheden kunnen aanzienlijk worden verhoogd door een Cu-Zn-Co drievoudige legering op het staal aan te brengen, zodat geen kobalt meer in de skim-compound hoeft te worden gebruikt. Door kobalt nu in de legering te verwerken werkt het alleen daar, waar het ook werken moet. Het verhoogt de verouderingsstabiliteit, verlaagt de groei van eventuele scheurtjes en geeft lagere hysteretische energieverliezen, onder andere leidend tot lagere rolweerstand^{6,7}. Er mag gevoeglijk van worden uitgegaan, dat deze ontwikkeling momenteel uitgebreid in onderzoek is binnen de bandenwereld, waarbij de veiligheid van banden uiteraard de hoogste prioriteit heeft bij de invoering.

6- Wat zijn de verwachte technische en economische consequenties van het geheel of gedeeltelijk vervangen van kobalt in de productie van banden?



Ten aanzien van de technische aspecten verwijs ik u graag naar het voorgaande. Over de economische aspecten voelen wij ons niet in de juiste positie om dit te kunnen beoordelen, aangezien wij geen rol spelen in het economisch verkeer.



In de hoop U hiermede van enige relevante informatie te hebben kunnen voorzien,

Met vriendelijk groet,

Dr. Ir. Jacques W.M. Noordermeer
Em. Professor of Elastomer Technology
Elastomer and Engineering, Universiteit Twente
7500AE Enschede

Dr. Dipl.-Ing. Wilma Dierkes
Univ. Hoofddocent Professor of
Technology and Engineering
7500AE Enschede

Enschede, 3 december 2018



¹ Regulation EC 1222/2009 of November 2009; OJL 342/46.

² G. Heideman, "Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanisation of Rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives"; Ph.D. proefschrift, Universiteit Twente, Enschede; 15 oktober 2004.

³ J. Byers, Rubber World, Augustus 2007, p. 6.

⁴ K. Anand Krishnamoorthy, S. Varghese, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 71, 33-39 (2018).

⁵ R. Rauline, EU Patent 0501227A1, to Michelin & Cie (1992).

⁶ Guy Buytaert and Yiwen Luo, J. Adh. Sci. and Techn.,
<http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2014.903567>.

⁷ Guy Buytaert, Baoxing Wang and Yiwen Luo, Rubber World, September 2015, p. 20-32.

10.3 Interviews

Deze bijlage bevat de schriftelijke reactie op de gestelde interviewvragen van de European Tyre & Rubber Manufacturers Association (ETRMA). De volgende organisaties sluiten zich aan bij de antwoorden van de ETRMA en de Universiteit Twente: Nederlandse Vereniging van Rubber- en Kunststoffabrikanten (NVR), Apollo Vredestein, Michelin Nederland en RecyBEM.

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

Questionnaire on preventing use of environmentally hazardous substances in tyres, following Dutch
Parliamentary Motion Kröger and van Eijs¹

Zinc oxide:

1. What is the role/function of zinc oxide in the vulcanisation process applied in the manufacturing of car- and truck tyres?
2. How much zinc oxide is needed in practice (what are the minimum needs)? Are these requirements dependent on the type of rubber (SBR, NR, etc.) and/or the application within the tyre (tread, sidewall, etc.) and/or the tyre type (summer, winter, etc.)?
3. Recently research has been published on the use of nano zinc oxide. What is the effect of particle size on the action of zinc oxide, the amount of zinc oxide required per tyre and on environmentally relevant properties such as the migration of zinc from End-of-Life tyre material? Do you consider nano zinc oxide to be a good alternative for conventional zinc oxide? To what extent are nano zinc oxides applied in practice and what are your expectations for future developments in this regard?
4. How are zinc oxide and stearic acid currently applied in the rubber compounding? Are they mixed in separately as loose components of the rubber formulation? Is there a specific order of adding these components?
5. Are there other zinc compounds available that may be capable of reducing the zinc concentration in tyres? How effective are such compounds?
6. Are there zinc free compounds available that can reduce the zinc concentration in tyres? How effective are such compounds? How effective are (nano) MgO and/or CaO?
7. Do you expect it to be feasible within 5 years to fully substitute zinc oxide by another zinc compound? And by a zinc-free compound? Please provide your reasoning for the answers above. Please also provide us with your expectations for a 10 year timeframe.
8. What are the expected technical and economic consequences of partial or total substitution of zinc oxide in tyre manufacturing?

We would like to point the following

- Zinc is crucial to the manufacture of safe tyres
- Tyres are highly engineered, highly regulated to ensure the greatest possible quality and safety.
- Tyres contain zinc and cannot be manufactured without its use. The quantities of zinc currently used by the tyre industry are reduced to the minimum amount necessary.
- Zinc plays a crucial role as an activator in the chemical reaction process known as vulcanization, which transforms rubber from a soft black gum into a solid article.

The use of Zinc in the rubber industry

Zinc plays an essential role in the sulphur-based chemical reaction known as vulcanization, as an activator of the vulcanisation process.

¹ <https://zoek.officielebekendmakingen.nl/kst-30234-175.html>

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

Zinc oxide (ZnO), in particular, is used for all types of rubber where the individual polymer chains are cross-linked with sulphur to transform the rubber from an uncured mix to the final solid article.

The use of ZnO in combination with Stearic acid and small quantities of sulphur-based chemicals, are responsible for both industrial and tyres performances:

- Increasing the number of cross linking rubber chains, which directly contributes to tyre safety
- making possible the process of the rubber blends (viscosity and scorch-safety)
- speeding up the vulcanisation process
- reducing the undesired time effects and heat ageing: i.e. reversion (the destruction of part of the crosslinking network) and marching modulus (the continuous creation of new cross linking networks with time).
- contributing to a good adhesion of rubber on steel cord (necessary for the safety of the tyre during its use)

These different functions depend of the formula of the compound, so, the ZnO rate is optimised to reach all these expected properties.

After vulcanization, zinc is present either as inorganic zinc² (ZnO and ZnS) or in the form of organic compounds (Fauser, 1999³; Dahl et al, 2006⁴; Pant and Harrison, 2013⁵).

Other metal oxides have been assessed as alternative to “activate” sulphur vulcanization such as

- Lead oxide: but it’s not a safer alternative for zinc oxide^{6,7}. Moreover, it is under REACH Annex XIV as a substance subject to authorisation.
- Magnesium oxide and Calcium oxide are not functionally acceptable alternatives because they do not provide as many rubber cross linking rubber chains as zinc oxide

“Although many alternative metal oxides and zinc complexes as activators for sulphur vulcanisation have been studied, at present, no viable alternative has been found to eliminate ZnO completely from rubber compounds, without significantly damaging processing as well as performance characteristics.”⁸

Content of Zinc in tyres

JRC Report, 2014² indicates that tyres contain about 1% of zinc.

Further data on zinc concentration in tyres are reported in the table below⁹.

TABLE 1. TYPICAL ZINC CONCENTRATION IN TYRES

Concentration (%)	Publication
-------------------	-------------

² Theodoros Grigoratos and Giorgio Martini. Non-exhaust traffic related emissions. Brake and tyre wear PM. Literature review, 2014

³ Fauser, P. (1999). Particulate Air Pollution with Emphasis on Traffic Generated Aerosols. Thesis. Riso National Laboratory, Technical University of Denmark, Roskilde

⁴ Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G. and Gustafsson, M. (2006). Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. Atmospheric Environment 40:1314–1323

⁵ Pant, P. and Harrison, R.M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. Atmospheric Environment 77:78-97

⁶ (EPA, 2018) - <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>.

⁷ (EPA, 2017) - <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table>

⁸ Heideman, G. (2004) “Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds; mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives.” Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2004

⁹ USTMA

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

0.9 % (0.3% TRWP)	Kreider et al., 2010 ¹⁰
0.9 %-1.7 %	Block et al. 2005 ¹¹
0.1 % - 0.8 %	Kennedy and Gaad, 2000 ¹²
0.93 %	Hjortenkrans et al. 2007 ¹³
1%	Legret & Pagotto 1999 ¹⁴

Cobalt:

1. What is the role/function of cobalt in tyre manufacturing?
2. Does cobalt have any other function besides enhancing the binding of brass with rubber?
3. Is it possible for any other chemical substance (metal or non-metal) to functionally substitute cobalt in tyre manufacture?
4. How can the cobalt concentration in tyres be reduced? Is cobalt currently added in bulk in the tyre manufacturing process?
5. Is it realistic to realise in short term the amount of cobalt used in tyre manufacturing?
6. What are the expected technical and economic consequences of partial or total substitution of cobalt in tyre manufacture?

We would like to point the following

- Cobalt is essential to guarantee proper adhesion of steel cords to rubber. Cobalt is essential for the safety of tyres
- Nowadays is not possible to produce tyres with the required efficiency in the production and with the strength and performance required without the use of organic cobalt salts.
- The content of weight in tyres is low but more importantly cobalt is strongly bounded to the rubber matrix. The bioaccessible fraction is expected to be much lower than the actual content by weight present in tyre .

Function and use of cobalt salts in tyre manufacturing

Tyres require rubber and the addition of other materials that reinforce the rubber like metals cords, inorganic materials, plastics and fibre. Regular tyres contain a steel cord essential to add resistance. The cord is plated with brass (Cu60%/Zn40%) , an agent that helps to achieve a direct vulcanisation bonding in sulphur

¹⁰ Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L.I. and Finley, B.L., 2010. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Science of the Total Environment*, 408(3), pp.652-659.

¹¹ Blok, J. (2005). Environmental exposure of road borders to zinc. *Science of the Total Environment*, 348(1), 173-190.

¹² Kennedy, P.; Gadd, J. 2000: Preliminary examination of inorganic compounds present in tyres, brake pads and road bitumen in New Zealand. Prepared by Kingett Mitchell Ltd for Ministry of Transport, November 2000. Revised October 2003

¹³ Hjortenkrans, D.S.T., Bergbäck, B.G., Häggerud, A.V., 2007. Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science & Technology* 41, 5224–5230

¹⁴ Legret, M., & Pagotto, C. (1999). Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of the Total Environment*, 235(1), 143-150.

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

vulcanisation systems¹⁵. However, the interphase between brass and rubber, the reaction zone, is considered to be very thin, less than 100 nm. Reaching the necessary adhesion of rubber and steel cords requires the use of agents that can guarantee this union. Indeed a significant part of tyre reinforcing technology relates to adhesion. Adhesion is thus one of the key production and processing technologies in the rubber industry.

Cobalt salts are effective corrosion inhibitors, that increase the cross linking reference and overall improves the adhesion performance and the pull out forces between steel and rubber¹⁶. When cobalt salts are added to the rubber compound, the interphase between the steel cord and the rubber is modified and strengthened. This effect has been identified in cobalt salts more than with any other metal. During vulcanisation, organic cobalt salts release the cobalt ions earlier in the process, allowing for greater modification of the interphase during the vulcanisation.

The use of cobalt salts are used for more than 30 years as rubber adhesion agent is linked with the development and establishment of radial tyres. In a radial tyre plycords run from bead to bead in a radial manner and are protected with dual steel belts, which makes tread very stiff. Most of the tyres nowadays in the market are radial tyres. Cobalt helps to secure that tyres have a long-term adhesion and overall improve heat and humidity aged properties. Nowadays failure rates of tyres in the field are extremely rare and low, and those attributed to adhesion are almost inexistent.

Tyre manufacturers are continuously researching and investigating to optimise the process, but to date there are not technical nor economically feasible alternatives for the substitution of cobalt salts. It is not possible to produce tyres with the required efficiency in the production and with the strength and performance required nowadays without the use of organic cobalt salts. The amount of cobalt salts used in tyres is always set to optimal contents.

Cobalt salts used in the tyre industry as adhesion agent and estimated content of cobalt in tyres

The following organic cobalt salts are used in the production of tyres as adhesion agent.

CAS	NAME
136-52-7	cobalt bis(2-ethylhexanoate)
1560-69-6	cobalt(2+) propionate
13586-84-0	stearic acid, cobalt salt
27253-31-2	neodecanoic acid, cobalt salt
68457-13-6	Cobalt, borate neodecanoate complexes
91782-60-4	Cobalt, borate 2-ethylhexanoate complexes
91782-61-5	Cobalt, borate propionate complexes
68956-82-1	Resin acids and Rosin acids, cobalt salts

Organic cobalt compounds are added during the mixing step of the production of tyres. Those compounds are usually included in a mixture of several organic cobalt salts. Those mixtures are present in several shapes, as pre weighted bags, pellets, or in solid low and high dust mixtures.

¹⁵ Source: Bhakuni, R.S., Chawla, S.K., Kim, D.K., Shuttleworth, D., 2000. Tire Cord. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology

¹⁶ Source: Ashirgade, A. A. (2010). Mechanistic study of the rubber-brass adhesion interphase. Department of Energy and Materials Engineering. Cincinnati, OH, University of Cincinnati

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

The amount of cobalt elemental in vulcanized tyres is estimated in a maximum of 0.03% content by weight. However, the bioaccessible fraction – the amount of cobalt ions that can leach / migrate from the vulcanized matrix - is much lower. Cobalt is strongly bounded to the rubber matrix.

In vitro studies performed in vulcanised crumb rubber in saliva and gastric fluids have been performed under the project ERASSTRI - European Risk Assessment Study on Synthetic Turf Rubber Infill - while the results are still not available, preliminary results suggest that the bioaccessible fraction of cobalt in those fluids is orders of magnitude lower than the actual content in weight. The ERASSTRI study report will be available in January 2019

Mineral oils:

1. What is the function of mineral oils in compounded rubber?
2. Which mineral oils are currently used in tyre manufacturing?
3. Can the amount of mineral oils used be reduced?
4. Can you provide us with information on TDAE, MES and NAP? How 'green' are these oil products?
5. Could vegetable oils be possible substitutes for mineral oils? Are other biobased alternatives assessed or considered promising?
6. What are the expected technical and economic consequences of partial or total substitution of mineral oils in tyre manufacture?

We would like to point the following

- Oils are required for the production of tyres as plasticizers.
- The properties of mineral oils cannot be substituted entirely by organic oils. The amount and the type of oils used for the production of tyres is set to optimal to achieve the required performance
- The Tyre industry has already made a tremendous effort to change towards low PAH Mineral Oil alternates over the last 15 years.

Function and use of Mineral Oils in Tyre manufacturing

Extender oils used in tyre industry are derived from refining in the petrochemical industry. Their function is to facilitate the processing of the rubber compounds from which tyres are made. Extender oils are also an essential component in the technical performance of the tyre, in particular for its road adherence (or grip) and wear properties, and ensure that tyres wear out more slowly. They therefore contribute directly to the quality of the tyre and ultimately driver safety.

PAHs may be unintended by-products present in some of the extender oils purchased for tyre production and are not directly added to the tyre or the rubber compounds that make a tyre,

The content of PAH in mineral oils is regulated under REACH regulation 1907/2006/EC, Annex XVII, entry 50, which prohibits the presence in tyres of extender oils containing high level of dangerous polycyclic aromatic hydrocarbons (high-PAHs extender oils). This marketing ban was first enacted into EU law in 2005 by Directive 2005/69 and was subsequently integrated into of the EU's REACH Regulation 1907/2006, in June 2009. The marketing ban became officially applicable from 1 January 2010, concerning all tyres placed on the EU market by manufacturing or importing

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

The Tyre industry has done tremendous effort over more than 15 years to use extender oils with lower PAH content. This reduction required not only the development of PAH low content extender oils with high performance, but re-compounding and adapting process.

The use of mineral oils does not pose as risk for the users of tyres nor for the environment when tyres are used under normal and foreseeable conditions of use.

Mineral Oils used in the tyres production and presence of Mineral Oils in Tyres

The following non-exhaustive list of minerals oils are used in the production of tyres

CAS number	Name
84741-88-4	VIVATEC
8001-22-7	Soybean oil
8001-79-4	Castor oil
8002-13-9	Rape oil
8042-47-5	White mineral oil (petroleum)
	Tall-oil rosin
61790-12-3	Fatty acids, tall-oil
64742-01-4; 64742-62-7	Residual oils (petroleum), solvent-refined
64742-10-5; 91995-78-7	Extracts (petroleum), residual oil solvent
64742-65-0	Distillates (petroleum), solvent-dewaxed heavy paraffinic
72623-86-0; 72623-87-1; 74869-22-0, 101316-72-7	Lubricating oils (petroleum), C15-30, hydrotreated neutral oil-based
91995-78-7	Extracts (petroleum), light vacuum gas oil solvent

Vegetable oils are also used as plasticizers in the production of tyres, some systems are patented by tyres manufacturers. The final mixture of oils (mineral and vegetable), and the amount selected is adapted to the performance required.

To date it is no possible to substitute completely mineral oils by vegetable oils because it is not possible to obtain the required performances, in some specific conditions of uses.

Recycling:

1. What do you regard the best suitable approach to recycle tyres? Please reflect on this question from a current as well as a future perspective.
2. How does de-vulcanisation technically work? Which products are formed in this process?
3. Could de-vulcanisation become available in the near future? Is the quality of the de-vulcanisation products suitable for re-use in tyre manufacturing? What are the expectations for future development?
4. Which plasticisers and/or other chemicals are added to the rubber formulation during the process of de-vulcanising? Are these chemicals hazardous to the environment? Will these chemicals (i.e. as impurities) be contained in tyres that are made from de-vulcanised rubber?
5. Can you give some more information on the pyrolysis process? Which products are formed during this process? Is the quality of the products suitable/sufficient for re-use in newly manufactured tyres? What are your future expectations in this respect?

We would like to point the following

- It is not expected that technological breakthroughs in terms of ELT devulcanisation that will achieve a close recycling loop in the near future
- ELT pyrolysis generates rCB (pyrolytic char, also called recycled Carbon Black), pyrolytic oil (not used in tyres) & pyrolytic gas (used in the pyrolysis plant to reduce energy demand). The use of rCB in tyres remains low and is expected to remain limited due to the fact that virgin Carbon Blacks used in different tyre compounds have quite different reinforcement properties compared to rCB, even if they are mixed with virgin CB
- In terms of ELT recycling, ELT granulation (by ambient grinding) is currently the most used recycling route. It is not expected that ELT pyrolysis or ELT devulcanisation will replace the ELT granulation recycling route in the years to come due to numerous technical performance limitations.

General overview of tyre recycling and granulation processes

Across Europe approximately 46% of End-of-Life tyres (ELTs) are used for energy recovery in cement plants, for urban heating and industrial boilers. The remaining 54% of ELTs are used for material recovery, based on the most recent ETRMA data (2016). Material recovery of ELT mainly consists in ELT granulated for recycling purposes (89%), mostly through ambient grinding, and the use of ELTs in civil engineering works (7%).

TABLE 2 - MATERIAL RECOVERY OF ELTS, 2016 DATA, SOURCE ETRMA.

Types of Material recovery from End of Life Tyres total 1.6 Million tonnes				
Granulation	Steel mills and foundries	Reuse for other purposes	Pyrolysis	Civil Eng. Backfilling
89%	1%	2%	1%	7%

Ambient Grinding

Rubber granulates and powders are produced from ELT in a wide range of particle sizes and quality levels. Ambient grinding (as opposed to cryogenic grinding) is the production process used by the majority of ELT recovery plants operating in Europe. It is a multi-step technology where ELT are passed through a shredder that cut them to smaller pieces (shreds or chips). The chips are fed into one or more granulators that grind them into small pieces while removing steel and fibers in the process. The remaining steel is removed magnetically. Fibers are removed through a combination of shaking screens and wind sifters. Finer rubber particles are made through further grinding in secondary granulators and high-speed rotary mills. Figure 1 shows a typical ambient recycling plant that can produce high-quality ELT derived rubber granulates and powders.

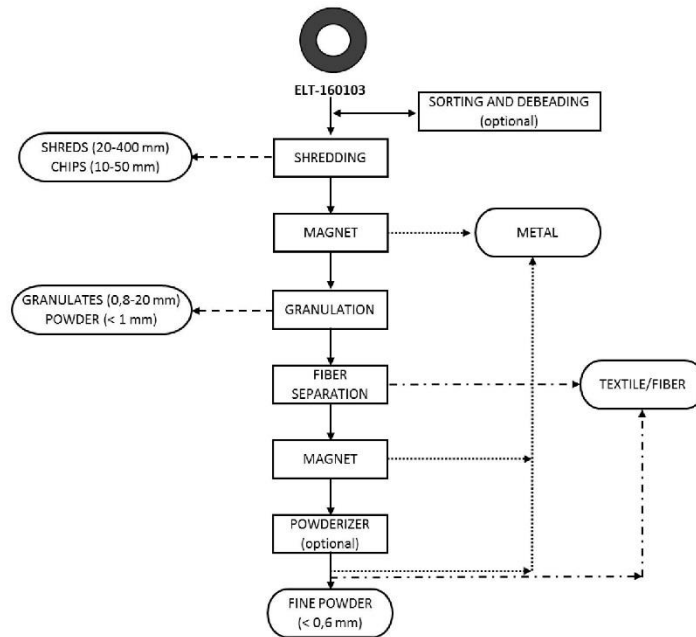


FIGURE 1: AMBIENT GRINDING PROCESS

The output of a grinding plant is a series of ELT-derived rubber granulates and powders that are sorted by particle size, typically smaller than 5 mm.

Cryogenic Grinding

Another technique to produce fine rubber powder is cryogenic grinding. Superfine powdered rubber can be manufactured efficiently using a cryogenic process. Liquid nitrogen is employed to cool the ELT-derived granules below their glass transition temperature before they are pulverized with counter-rotating pin mills. This process is only used in 2 plants in Europe (Spain & Portugal).

ELTs that are sent to granulation (1.424 Million tonnes of ELTs in EU) are used in the following applications, the share of each use is shown in Figure 1

- **Artificial turf:** ELT derived rubber is used to provide proper resilience and shock absorbance to the artificial turf pitches.
- **Sport Surfaces/Athletics tracks:** ELT derived rubber can be used as underlayer in sports areas (volley, basket, etc). It is appreciated for its capacity to dissipate vibration and absorb impacts as well as to protect the muscle-skeleton apparatus of athletes.
- **Shock absorbing pavements for children playgrounds:** ELT derived rubber is used to produce shock-absorbing floorings for outdoor applications. ELT derived rubber is proven to be weather-resistant, permeable to water, and durable vs. adverse effects.
- **Moulded objects:** ELT derived rubber granulates, and powders mixed with polyurethane binders are used to produce "re-moulded" rubber articles such as wheels for trolleys (e.g. caddies, dustbins wheelbarrows, etc.), urban furniture and safety corners among others.
- **Asphalt rubber:** ELT-derived rubber powder (<0.8 mm granulometry) is used as a bitumen modifier in asphalt rubber (wet process) and as an aggregate substitute in asphalt (dry process).
- **Other applications:** ELT rubber-derived granulates are also used in Equestrian floors, Rail filler block systems, Acoustic screens, anti-vibration & insulation mats, acoustic panels, Car parts, ...

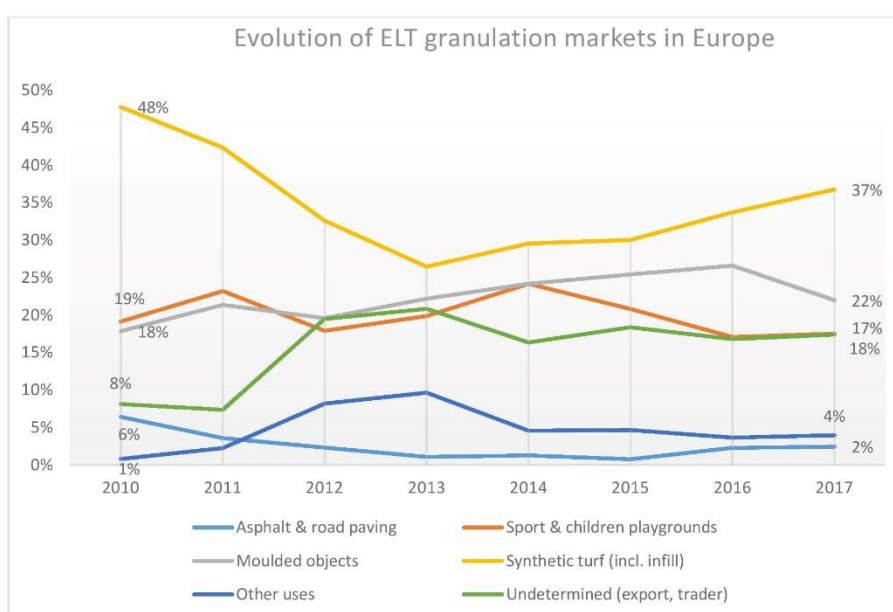


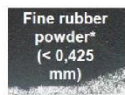
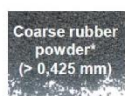
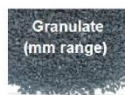
FIGURE 2: EVOLUTION OF ELT DERIVED RUBBER GRANULATION MARKETS IN EUROPE BASED ON A SAMPLE OF 5 ELT MANAGEMENT COMPANIES, SOURCE ETRMA

R&D projects are being further developed in order to diversify the market outlets of ELT-derived rubber granulates (for ex. use of ELTs in TPE-TPV, in road pavements, ...).

Possibilities and technological hurdles of using fine powder into tyres

As regards the possibility of using ELT granulates or fine powder back into tyres, the University of Twente has summarized the main characteristics of ELT-derived granulates & powder and their potential / limitations (see

Grinding Characteristics & potential



- + **Low cost, low quality**
- **Contaminations, inhomogeneity**
- **Main market in low quality products, rather limited**
- **Artificial turf was a new market, but is saturated**
- **Cannot be used in blends with virgin rubber**
- + **Asphalt application (needs further R&D efforts)**
- + **Low-quality products from almost 100% recycled rubber (floorings, artificial turf, street furniture, ...)**

- + **High relative surface area, better bonding to the matrix**
- **High cost, contaminations, inhomogeneity**
- + **More recycled rubber in high-quality product**
- + **Direct application in higher quality rubber products in a blend with virgin rubber**
- **Limited concentrations**

Source: Twente University

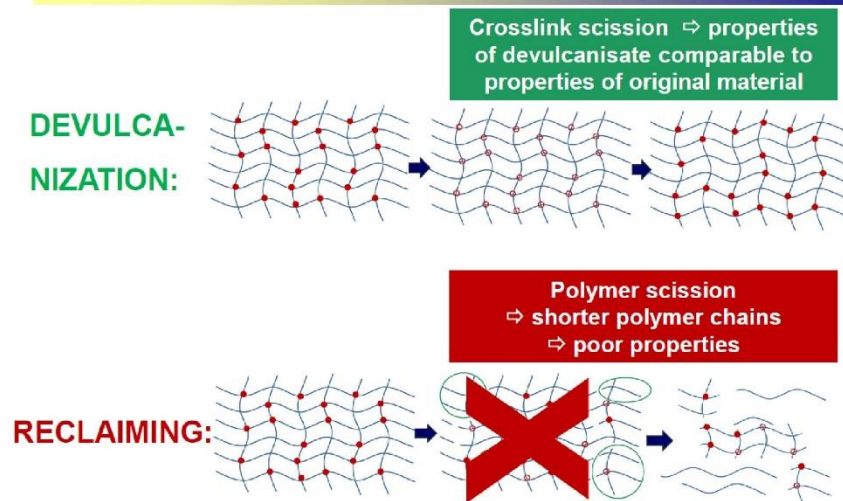
Their conclusion for grinding processes is that although technology is available, also for manufacturing very fine powder, no further quality improvements are possible and the incorporation of powders has very limited applications in virgin compounds.

The use of ELTs for Civil engineering applications (use of whole ELTs or ELT shreds in water retention basins, [Retaining walls](#), [Quarries](#).) has been decreasing over the last years and this trend is expected to continue.

Devulcanization and reclaiming

Vulcanized rubber is a thermoset material. As vulcanized rubber is heated, physical and chemical structures and bonds within the material are destroyed and the material is depolymerized. Today, a 100% selective devulcanisation process by which only the cross-links (C-S or S-S bonds) would be cleaved is not actually available. Hence, a more appropriate term would be "reclaim" or "regeneration". This considerably limits the possibility of using reclaim or regenerated rubber into tyres.

Reclaiming / Devulcanization Background



Source: Twente University

There are several technologies that have been developed to strive towards achieving some degree of ELT “devulcanisation”. The different processes are described in several scientific articles^{17 18} and comprise:

- Chemical regeneration: “Reclaim Rubber” using chemical agents. Not used in Europe anymore. More common in Asia. (<https://www.rubbernews.com/article/20150518/NEWS/150509954/china-releases-new-standards-on-reclaimed-rubber>)
- Mecano-chemical regeneration: using chemical agents but under a strong mechanical shearing (see notably activities of the University of Twente on the devulcanisation of passenger car tires¹)
- Thermo-mechanical regeneration: Different tools allow the processing of rubber by shearing without the use of any chemical. Three types of processes can be distinguished:
 - with conventional rubber mixers, internal or external mixers (1 plant in the Netherlands producing Reclaim Butyl Rubber, Reclaim Truck Tyre, Reclaim Natural Rubber & Reclaim Curing Bladder),
 - in twin screw extruders,
 - in twin screw extruders but in the presence of supercritical CO₂

¹⁷ Saiwari, S. (2013). *Post-consumer tires back into new tires: de-vulcanization and re-utilization of passenger car tires* Enschede: University of Twente DOI: 10.3990/1.9789036535410. https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/6061082/thesis_S_Saiwari.pdf

¹⁸ Janin, C. (2017). *Recyclage des Caoutchoucs*, Techniques de l'Ingénieur, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caoutchoucs-42615210/recyclage-des-caoutchoucs-am8700/>

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
Date 07/12/2018

Ideally, de- and re-vulcanization would yield a product that could serve as a substitute for virgin rubber, both in terms of properties and in terms of cost of manufacture. However, and despite the efforts of the tyre industry, current use of ELT devulcanizate in new tyres remains low because of its adverse effect on rubber compound characteristics and performance.

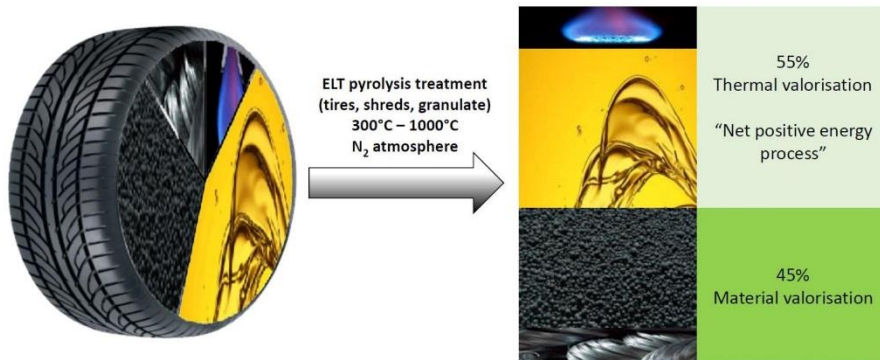
Most research to optimize devulcanisation parameters focuses on single model compounds (SBR, BR, ...). The following recent scientific article¹⁹ concludes: "Reuse of devulcanisates in virgin rubber compounds is the shortest loop in cradle-to-cradle cycles for elastomers. Due to the enormous complexity of these loops, the technology still stands in its infancy.[...]. SBR is more difficult to devulcanise due to re-crosslinking under the influence of oxygen. Furthermore, tyre scrap is a mix of compounds and elastomers, which are impossible to segregate before devulcanisation. A lot more research and development is needed to bring this to a success."

Not all ELT devulcanisation processes use chemical agents. As regards ELT devulcanisation processes using chemical aids, the most common devulcanisation aid for SBR is DiPhenyl DiSulfide (DPDS)²⁰.

Pyrolysis

Pyrolysis is the thermal degradation of the organic components of tyres, in absence of oxygen (under N₂ atmosphere) at typical pyrolysis temperatures of usually 500°C to produce an oil, gas and char product. The oil may be used directly as a fuel, added to petroleum refinery stocks, upgraded using catalysts to a premium grade fuel or used as a chemical feedstock. The gases from tyre pyrolysis are typically composed of C₁-C₄ hydrocarbons and hydrogen with a high calorific value, of sufficient energy content to act as fuel to provide the heat for the pyrolysis process.²¹

What is tire pyrolysis?



Source: Wolfersdorff Consulting,

ELT pyrolysis mostly generates rCB (pyrolytic char, also called "recycled Carbon Black"), pyrolytic oil²² &

¹⁹ W. K. Dierkes, K. Dijkhuis, H. v. Hoek, J. W. M. Noordermeer, L. A. E. M. Reuvekamp, S. Saiwari & A. Blume (2018) Designing of cradle-to-cradle loops for elastomer products, *Plastics, Rubber and Composites*, DOI: 10.1080/14658011.2018.1464781

²⁰ Rajendran, V., Reuvekamp, L. A. E. M., Noordermeer, J. W. M., Dierkes, W. K., & Blume, A. (2016). *Screening of Devulcanization Aids for Truck Tire Rubber*. 23-25. Paper presented at Tire Technology Expo 2016, Hannover, Germany.

²¹ Williams, P.T. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>

²² <https://weibold.com/weibold-academy-tire-pyrolysis-and-heating-oil/>

THIS document is developed by ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers Association
 This document is addressed to the Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)
 Date 07/12/2018

pyrolytic gas (used in the pyrolysis plant to reduce energy demand) with different mass balances according to the process parameters used.

According to the Twente University, the following parameters have an impact on the output of the ELT pyrolysis process and the quality of the rCB.

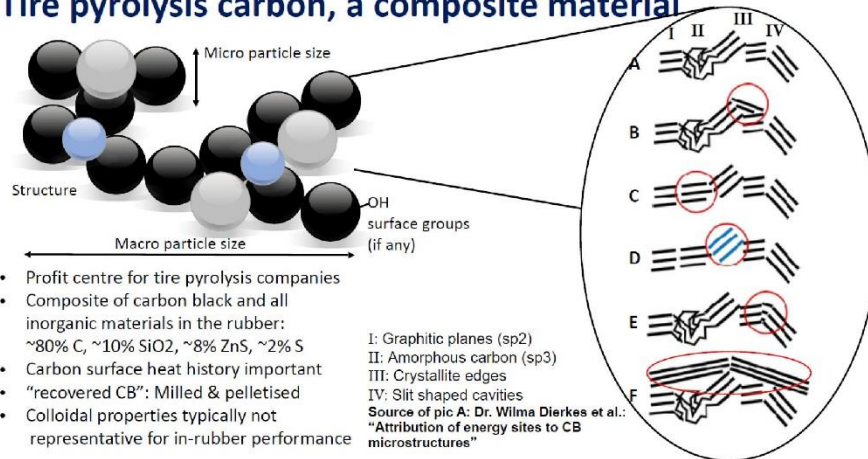
Tire pyrolysis parameters

- Input material
- (Dis)continuous process
- Process temperature
- Process time
- Retention time of the volatiles in the reaction zone
- Heat transfer efficiency
- Pressure in the reactor
- Type of gaseous atmosphere
- Reactor size
- Reactor/process type: vacuum, plasma, microwave, catalysis, ...

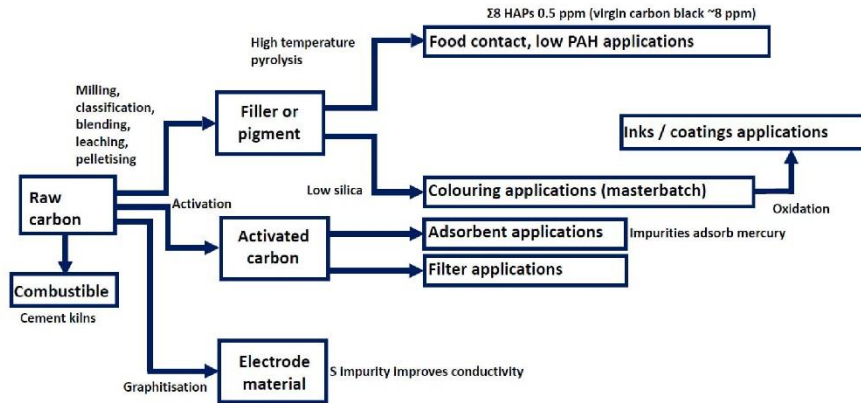
This, combined to the fact that rCB is not standardized, leads to the conclusion that the use of rCB in tyres remains low and is expected to remain limited due to the fact that virgin Carbon Blacks used in different tyre compounds have quite different reinforcement properties compared to rCB (a composite material), even if they are mixed with virgin CB. Therefore, most of rCB uses are in non-tyre applications.

The ELT pyrolysis market in Europe therefore remains a niche market as regards ELT recovery (about 20.000 t of ELTs being reported as used in ELT pyrolysis plants by ELT management companies).

Tire pyrolysis carbon, a composite material



Tire pyrolysis carbon applications



Source: Von Wolfendorf Consulting (2018)

Future:

1. Tyre manufacturers claim to manufacture 'green' tyres with lower rolling resistance and reduced fuel consumption. Would it be possible to manufacture tyres that are green from a 'chemical' perspective (safe by design with lesser substances of concern)?
2. Where do you think is room for innovation regarding rubber formulations used in tyre manufacture?
3. Do the innovations made by the tyre industry take the next life cycle stages of tyres into account, i.e. the recycling of tyres into new applications? Does the concept 'safe-by-design' play a role in tyre innovation?
4. Are you aware of recent innovative developments in tyre manufacturing that may fundamentally change material usage in the future? What type of development can this be? What timelines do you expect for such developments to take place?

Moving towards achieving more sustainable transport, that uses less energy and consume fewer resources requires a holistic approach. Tyres performance is continuously evolving to achieve less fuel consumption and better rolling resistance, and overall contribute to a more sustainable transport. The impact of high performance tyres in reducing fuel consumption is enormous. Achieving future mobility challenges and high performances cannot be decoupled from the chemical composition of tyres. The substances used in tyres, the amount and the composition primarily reply to the high demanding technical requirements of tyres.