



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900605247
Data Deposito	19/06/1997
Data Pubblicazione	19/12/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K		

Titolo

COMPOSIZIONE DI CARICHE ISOLANTI PER MESCOLANZE DI GOMMA, PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE E IMPIEGO.

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Composizione di cariche isolanti per mescolanze di gomma, procedimento per la loro preparazione e impiego"

Di: CONTENTO TRADE S.r.l., nazionalità italiana, Via Santa Barbara 14, Valpicetto di Rigolato, Udine

Inventore designato: Flavio CIOFFI

Depositata il: 19 giugno 1997

* * *

IO 97A 000533

La presente invenzione si riferisce ad una nuova composizione di cariche isolanti per l'industria della gomma, ottenute dal trattamento di fanghi da lavorazioni cartarie; l'invenzione si riferisce altresì ad un procedimento per la preparazione di tale composizione di cariche e al suo impiego in mescolanze di gomma.

Alla base dell'invenzione è il problema tecnico relativo allo smaltimento dei fanghi da lavorazioni cartarie. Durante le operazioni di produzione della carta vengono utilizzate notevoli quantità di acqua che, all'uscita dei processi produttivi contengono in sospensione componenti della carta quali cellulosa, caolini, carbonati ed altri additivi generalmente utilizzati nella produzione della carta stessa. Questi effluenti liquidi vengono trattati

IACOBACCI & PERANI S.p.A.

con flocculanti e purificati prima di essere rimessi nell'ambiente: i fanghi fluidi così generati vengono ispessiti mediante filtropresse o nastropresse e costituiscono uno dei principali residui della produzione cartaria, generalmente denominati "fanghi cartari" o "paper muds".

I fanghi cartari contengono forti quantità d'acqua (mediamente 50-80% in peso) e comprendono una componente organica (circa 10-30% in peso) e una componente inorganica (10-30% in peso).

La frazione organica è costituita prevalentemente da cellulosa e può includere anche amidi, pectine, idrocarburi ed oli. La frazione inorganica tipicamente comprende prevalentemente caolino (circa 30-60% in peso) ossido di alluminio (circa 5-60% in peso, particolarmente 5-40% in peso) carbonato di calcio (circa 5-40% in peso), con presenza di ossidi di ferro e di ossidi di piombo in tracce.

Lo smaltimento dei fanghi cartari rappresenta un notevole problema in ogni parte del mondo, principalmente a causa dei notevoli quantitativi dei residui prodotti; si tratta infatti di residui pressoché privi di pericolosità, ma che possono creare notevoli problemi in caso di avvio del

processo di decomposizione batterica. Questi fanghi vengono utilizzati dall'industria dei laterizi come combustibile povero ed agente di alleggerimento, ma trovano anche impiego in alcune applicazioni ceramiche. In bibliografia sono citati processi per la valorizzazione della frazione organica del residuo, sia come materiale termoisolante e fonoisolante sia come materiale fibroso rinforzante e come base per polimeri modificati. Sono state inoltre proposte sperimentazioni per il rimpiego dei fanghi stessi nei processi produttivi di materiali cartari di basso pregio, come ad esempio alcune tipologie di cartoni.

Lo scopo primario della presente invenzione è quello di fornire un nuovo ed economico impiego dei fanghi cartari, al fine di risolvere i problemi connessi con il loro smaltimento.

A tal fine, la richiedente ha ora trovato che mediante essiccazione, calcinazione e macinazione dei fanghi cartari è possibile ottenere una carica minerale che conferisce alle mescolanze in gomma caratteristiche di resistività elettrica isolanti mantenendo nel contempo caratteristiche di resistenza meccanica, analoghe o anche migliori di quelle ottenibili con l'impiego delle cariche

convenzionalmente utilizzate nella gomma.

Costituisce quindi un oggetto dell'invenzione l'impiego di fanghi cartari, essiccati, calcinati e macinati come carica minerale per mescolanze di gomma, e particolarmente come carica minerale con proprietà isolanti.

Le composizioni di fanghi cartari ottenute per essiccazione, calcinazione e macinazione ad una granulometria inferiore a 500 micron e preferibilmente inferiore a 70 micron, sono nuove composizioni e costituiscono un altro oggetto dell'invenzione.

Come è noto, le mescolanze di gomma possiedono caratteristiche fisico-meccaniche che derivano dalla tipologia di polimero impiegata; nelle mescolanze di gomma le cariche minerali sono utilizzate al fine di migliorare le caratteristiche di un determinato polimero, riducendo nel contempo i suoi costi di produzione. Ad esempio, il "carbon black" migliora le caratteristiche meccaniche della gomma naturale e ne incrementa la durabilità; cariche a base di silice sono altresì utilizzate per incrementare la capacità di allungamento della gomma SBR e la sua resistenza meccanica.

Per migliorare le proprietà di isolamento

elettrico di mescolanze in gomma è noto l'impiego come cariche di particolari caolini calcinati e macinati fino ad una finezza inferiore ai 40 micron. Con l'impiego di questi tipi di caolini si può ottenere un incremento di oltre 10 volte della resistività elettrica superficiale e di volume delle mescolanze rispetto ad altre cariche per gomma come il carbonato di calcio. Queste differenze sono evidenziate dall'immersione in acqua delle mescolanze prima della prova: dopo sette giorni di immersione la resistività elettrica superficiale e di volume risultano oltre 20 volte superiori nelle mescolanze a base di caolini calcinati rispetto a quelle a base di carbonato di calcio.

E' tuttavia altresì noto che le mescolanze prodotte con caolino calcinato possiedono caratteristiche di resistenza meccanica nettamente inferiori a quelle ottenibili con la silice e ciò preclude il loro impiego in numerose applicazioni.

Sorprendentemente è stato scoperto che composizioni di carica ottenute da essiccazione, calcinazione e macinazione dei fanghi cartari consentono di ottenere in mescolanze di gomma caratteristiche di resistività elettrica analoghe a quelle ottenibili con caolini calcinati unitamente

a buone caratteristiche di resistenza meccanica che risultano pressoché analoghe a quelle ottenibili con cariche a base di silice.

Preferibilmente, i fanghi utilizzabili ai fini della presente invenzione posseggono la seguente composizione espressa in peso, sul totale della massa essiccata a 100°C e calcinata a 600°C fino a peso costante:

- caolino > 25%
- ossido di alluminio > 1%
- carbonato di calcio > 1%
- ossido di alluminio + carbonato di calcio > 5%.

I fanghi utilizzabili possono avere qualsiasi contenuto di acqua, ma è preferibile che vengano inizialmente pressofiltrati o nastrofiltrati fino a raggiungere un contenuto di acqua minore del 70% in peso. Il contenuto di materiale organico nei fanghi non è vincolante, anche se è preferibile che il rapporto tra la frazione organica e quella inorganica sia compreso tra 3:7 e 7:3.

Il procedimento di preparazione della composizione di cariche, che costituisce un altro oggetto dell'invenzione comprende le fasi di:

- disidratazione e essiccazione dei fanghi sino a raggiungere un contenuto di acqua non superiore al

5% in peso sulla sostanza secca;

- calcinazione dei fanghi a temperatura compresa tra 400°C e 1300°C sino alla combustione di almeno il 95% della frazione organica presente inizialmente nei fanghi;

- macinazione del materiale calcinato sino a raggiungere una granulometria inferiore a 500 micron e preferibilmente inferiore a 40 micron.

La fase di disidratazione può essere condotta con qualsiasi macchinario (stufa termostatica, essiccatore rotante, turboessiccatore, evaporatore sotto vuoto, essiccatore a spruzzo, essiccatore flash e simili) ma preferibilmente con un essiccatore rotante alimentato a metano o altro combustibile.

La fase di calcinazione può essere condotta in qualsiasi macchinario (forno statico, forno rotante, forno a letto fluido e simili), ma preferibilmente in un forno a letto fluido, preferibilmente alimentato a metano. In questa fase la frazione organica presente inizialmente nei fanghi viene bruciata, contribuendo così a ridurre il fabbisogno di combustibili.

La temperatura massima raggiunta durante questa fase deve essere compresa tra 400 e 1300°C,

preferibilmente tra 500 e 700°C, la durata del processo di calcinazione deve consentire di eliminare almeno il 95% della frazione organica inizialmente presente.

La fase di macinazione può essere condotta in un qualsiasi tipo di mulino (a martelli, a pioli, a palle, a getto d'aria), ma preferibilmente è condotta in un mulino a getto d'aria fino a raggiungere la granulometria sopracitata.

La composizione preferibile per la composizione di carica in polvere, espressa in percentuale in peso, è la seguente:

- 60% > caolino > 35%
- 60% > ossidi di alluminio > 5%
- 40% > carbonato di calcio > 5%
- ossido di alluminio + carbonato di calcio > 40%.

Le composizioni di carica oggetto dell'invenzione possono essere utilizzate in tutte le mescolanze di gomma in cui vengono convenzionalmente utilizzate cariche a base di silice e/o caolino. In particolare nelle mescolanze di gomma gli elastomeri comprendono gomme naturali e gomme sintetiche quali stirene-butadiene, polibutadiene, neoprene e simili.

Le mescolanze di gomma in cui sono utilizzate

le cariche oggetto dell'invenzione comprendono i convenzionali ingredienti i quali:

- agenti vulcanizzanti (in particolare zolfo);
- attivatori del processo di vulcanizzazione (quali acido stearico ed ossido di zinco);
- acceleranti del processo di vulcanizzazione (ad esempio TBBS);
- ulteriori cariche minerali come carbon black e usuali additivi quali antidegradanti e, antiossidanti, pigmenti, ritardanti della propagazione di fiamma.

Il processo di lavorazione delle mescolanze di gomma non differisce dai procedimenti convenzionali e comprende le operazioni di depolimerizzazione e di mescola, effettuate generalmente in mescolatori a cilindri riscaldati o in mescolatori Banbury, le operazioni di formatura e l'operazione di vulcanizzazione.

Tipicamente, le mescolanze vulcanizzate prodotte con cariche rispondenti alla composizione preferita sopracitata possiedono una resistività elettrica superficiale e una resistività elettrica di volume comprese tra 0,5 e 1,5 volte quelle di mescolanze a composizione analoga prodotte con caolini calcinati; inoltre, tali mescolanze

possiedono una resistenza meccanica a trazione compresa tra 1,5 e 3 volte quella di mescolanze a composizione analoga prodotte con caolini calcinati.

Nelle tabelle che seguono sono riportati alcuni esempi illustrativi, ma non limitativi, di formulazione di mescolanze di gomma ottenute con l'impiego delle cariche secondo l'invenzione e delle loro proprietà meccaniche e caratteristiche elettriche.

Gli esempi 1-3 sono esempi comparativi di mescolanze in cui sono utilizzati come cariche caolini calcinati commerciali;

gli esempi 4-8 sono esempi di formulazioni che utilizzano fanghi cartari calcinati e macinati, secondo l'invenzione;

gli esempi 9 e 10 sono esempi in cui unitamente a caolino, carbonato di calcio e ossido di alluminio derivanti da fanghi cartari calcinati è utilizzato come carica anche un caolino calcinato commerciale;

gli esempi 11-12 sono esempi conformi all'invenzione in cui nelle formulazioni oltre ai componenti derivanti dai fanghi cartari sono utilizzati ossido di alluminio e carbonato di calcio commerciale, al fine di simulare una variazione del contenuto totale di ossido di alluminio e carbonato

di calcio nelle composizioni.

Negli esempi sono stati utilizzati come materiali fanghi cartari aventi la seguente composizione in percentuale in peso:

umidità 61,50%

ceneri a 600° 22,05%

sostanza organica 16,45%

analisi delle ceneri:

caolino 45%

ossido di alluminio 33%

carbonato di calcio 20%

ossidi di ferro(Fe_2O_3) 2%

I fanghi sono stati essiccati in stufa termostatica a 105°C sino a peso costante e quindi calcinati a differenti temperature in forno rotativo da laboratorio. Dopo la calcinazione, il contenuto di sostanza organica era sempre pari a 0,5% sul peso totale del campione. Il materiale calcinato è stato quindi sottoposto a macinazione in un mulino a martelli e portato ad una finezza interamente inferiore a 0,5 mm. Da questo materiale macinato, mediante vagliatura è stato estratto un campione a granulometria interamente inferiore a 0,063 mm, con cui sono state fatte le prove di seguito riportate.

Le altre cariche minerali usate per le

mescolanze sono 3 differenti tipi di caolini calcinati, un tipo di ossido di alluminio e un tipo di carbonato di calcio: si tratta di prodotti commerciali normalmente impiegati nell'industria della gomma.

I caolini calcinati sono stati testati per avere un termine di confronto con le proprietà delle nuove tipologie di cariche per simulare una modifica del contenuto di caolino nei fanghi; gli ossidi di alluminio e il carbonato di calcio sono invece stati utilizzati solo per simulare un differente contenuto rispettivamente di alluminio e calcio nei fanghi cartari.

Le mescolanze sono state testate dopo vulcanizzazione a 160°C; le caratteristiche di vulcanizzazione sono state determinate ai sensi della norma UNI 8342; la durezza secondo la norma UNI 4916 su provini di spessore di 6mm; le caratteristiche a trazione secondo UNI 6065 (provini di tipo 1); la resistività elettrica superficiale e di volume (tal quale dopo immersione in acqua) secondo metodica standardizzata cerisie.

CARATTERISTICHE TESTATE	U.M.	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4 (*)
Composizione mescolanze					
SBR 1500	parti in peso	100	100	100	100
ossido di Zn sigillo verde	parti in peso	3	3	3	3
acido stearico	parti in peso	1,5	1,5	1,5	1,5
caolino calcinato commerciale tipo A	parti in peso	100			
caolino calcinato commerciale tipo B	parti in peso		100		
caolino calcinato commerciale tipo C	parti in peso			100	
fanghi cartari calcinati a 650°C	parti in peso				100
glicogum 4000	parti in peso	2	2	2	2
TBBs	parti in peso	2	2	2	2
zolfo	parti in peso	2	2	2	2
Caratteristiche di vulcanizzazione					
Coppia minima ML	lb·in	9,4	6,4	7,4	5,6
Coppia massima MH	lb·in	45,8	44,5	45,2	38,0
Tempo di scottatura t _{sl}	min	2,5	5,0	4,8	4,2
Optimum vulcanizzazione t ₉₀	min	5,9	9,2	10,1	9,4
Caratteristiche fisico meccaniche					
Durezza	Shore A3	67,0	64,0	64,0	65,0
resistenza a rottura	Mpa	6,86	6,67	6,62	11,5
allungamento a rottura	%	500	480	485	610
Caratteristiche elettriche					
resistività di superficie	Ω	8,32·10 ¹⁵	9,40·10 ¹⁵	4,70·10 ¹⁵	6,13·10 ¹⁵
resistività di volume	Ω·m	2,28·10 ¹²	1,14·10 ¹²	6,84·10 ¹¹	1,71·10 ¹²
resistività di superficie dopo 3gg in H ₂ O	Ω	5,10·10 ¹⁵	2,63·10 ¹⁵	2,63·10 ¹⁵	5,20·10 ¹⁵
resistività di volume dopo 3gg in H ₂ O	Ω·m	1,25·10 ¹²	1,02·10 ¹²	5,70·10 ¹¹	9,84·10 ¹¹
resistività di superficie dopo 7gg in H ₂ O	Ω	4,28·10 ¹²	4,70·10 ¹²	2,07·10 ¹²	5,83·10 ¹²
resistività di volume dopo 7gg in H ₂ O	Ω·m	8,75·10 ¹¹	6,38·10 ¹¹	3,42·10 ¹¹	5,24·10 ¹¹

(*) Esempio comparativo

CARATTERISTICHE TESTATE	U.M.	5	6	7	8
Composizione mescolanze					
SBR 1500	parti in peso	100	100	100	100
ossido di Zn sigillo verde	parti in peso	3	3	3	3
acido stearico	parti in peso	1,5	1,5	1,5	1,5
fanghi cartari calcinati a 420°C	parti in peso	100			
fanghi cartari calcinati a 520°C	parti in peso		100		
fanghi cartari calcinati a 690°C	parti in peso			100	
fanghi cartari calcinati a 1150°C	parti in peso				100
glicogum 4000	parti in peso	2	2	2	2
TBBs	parti in peso	2	2	2	2
zolfo	parti in peso	2	2	2	2
Caratteristiche di vulcanizzazione					
Coppia minima ML	lb-in	5,8	6,3	7,2	10,6
Coppia massima MH	lb-in	36,8	38,5	41,2	48,4
Tempo di scottatura ts1	min	4,5	5,1	4,3	4,4
Optimum vulcanizzazione t90	min	9,9	9,6	10,4	9,0
Caratteristiche fisico meccaniche					
Durezza	Shore A3	60,0	65,0	65,0	68,0
resistenza a rottura	Mpa	12,35	11,47	11,90	8,54
allungamento a rottura	%	650	600	605	480
Caratteristiche elettriche					
resistività di superficie	Ω	$9,61 \cdot 10^{14}$	$6,21 \cdot 10^{15}$	$6,48 \cdot 10^{15}$	$9,33 \cdot 10^{15}$
resistività di volume	$\Omega \cdot m$	$5,35 \cdot 10^{11}$	$1,47 \cdot 10^{12}$	$1,80 \cdot 10^{12}$	$2,64 \cdot 10^{12}$
resistività di superficie dopo 3gg in H2O	Ω	$6,18 \cdot 10^{14}$	$4,32 \cdot 10^{15}$	$4,90 \cdot 10^{15}$	$7,21 \cdot 10^{15}$
resistività di volume dopo 3gg in H2O	$\Omega \cdot m$	$1,25 \cdot 10^{11}$	$8,92 \cdot 10^{11}$	$9,90 \cdot 10^{11}$	$1,89 \cdot 10^{12}$
resistività di superficie dopo 7gg in H2O	Ω	$1,20 \cdot 10^{12}$	$5,36 \cdot 10^{12}$	$6,09 \cdot 10^{12}$	$9,58 \cdot 10^{12}$
resistività di volume dopo 7gg in H2O	$\Omega \cdot m$	$9,91 \cdot 10^{10}$	$6,07 \cdot 10^{11}$	$5,71 \cdot 10^{11}$	$9,39 \cdot 10^{11}$

Composizione mescolanze	U.M	9	10	11	12
SBR 1500	parti in peso	100	100	100	100
ossido di Zn sigillo verde	parti in peso	3	3	3	3
acido stearico	parti in peso	1,5	1,5	1,5	1,5
caolino da fanghi cartari calcinati a 650°C	parti in peso	4,5	2,25	27	22,5
CaCO ₃ da fanghi cartari calcinati a 650°C	parti in peso	3,3	1,65	19,8	16,5
Al ₂ O ₃ da fanghi cartari calcinati a 650°C	parti in peso	2,0	1	12	10
caolino calcinato commerciale tipo A	parti in peso	90	95		
Al ₂ O ₃ commerciale micronizzato per gomma	parti in peso			20	25
CaCO ₃ commerciale micronizzato per gomma	parti in peso			20	25
glicogum 4000	parti in peso	2	2	2	2
TBBs	parti in peso	2	2	2	2
zolfo	parti in peso	2	2	2	2
Caratteristiche di vulcanizzazione					
Coppia minima ML	lb·in	9,0	9,2	4,4	4,6
Coppia massima MH	lb·in	46,1	45,0	35,2	33,0
Tempo di scottatura ts1	min	5,1	5,0	4,1	4,1
Optimum vulcanizzazione t90	min	9,9	9,7	8,1	8,3
Caratteristiche fisico meccaniche					
Durezza	Shore A3	67,0	67,0	59,0	58,0
resistenza a rottura	Mpa	9,74	6,91	8,12	6,50
allungamento a rottura	%	550	470	530	440
Caratteristiche elettriche					
resistività di superficie	Ω	$9,24 \cdot 10^{15}$	$9,30 \cdot 10^{15}$	$5,25 \cdot 10^{14}$	$4,31 \cdot 10^{14}$
resistività di volume	Ω·m	$1,15 \cdot 10^{12}$	$1,74 \cdot 10^{12}$	$4,74 \cdot 10^{11}$	$2,31 \cdot 10^{11}$
resistività di superficie dopo 3gg in H ₂ O	Ω	$6,31 \cdot 10^{15}$	$4,45 \cdot 10^{15}$	$1,03 \cdot 10^{14}$	$5,81 \cdot 10^{13}$
resistività di volume dopo 3gg in H ₂ O	Ω·m	$1,25 \cdot 10^{12}$	$1,02 \cdot 10^{12}$	$9,97 \cdot 10^{10}$	$4,1 \cdot 10^{10}$
resistività di superficie dopo 7gg in H ₂ O	Ω	$3,36 \cdot 10^{12}$	$4,02 \cdot 10^{12}$	$9,03 \cdot 10^{11}$	$5,13 \cdot 10^{11}$
resistività di volume dopo 7gg in H ₂ O	Ω·m	$7,73 \cdot 10^{11}$	$7,25 \cdot 10^{11}$	$7,29 \cdot 10^{10}$	$1,26 \cdot 10^{10}$

RIVENDICAZIONI

1. Composizione di carica minerale per mescolanze di gomma, caratterizzata dal fatto che comprende fanghi cartari essiccati, calcinati e macinati ad una granulometria inferiore a 500 micron.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che è ottenibile mediante essiccazione, calcinazione e macinazione di fanghi cartari aventi, con riferimento alla loro massa totale essiccata a 100°C e calcinata a 600°C la seguente composizione espressa in percentuale in peso:

- caolino > 25%
- ossidi di alluminio > 1%
- carbonato di calcio > 1%
- ossido di alluminio + carbonato di calcio > 5%.

3. Composizione secondo le rivendicazioni 1 o 2, in cui i suddetti fanghi cartari, tal quali, presentano un rapporto tra frazione organica ed inorganica tra 3:7 e 7:3.

4. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti caratterizzata dal fatto che comprende in percentuale in peso:

- 60% > caolino > 35%
- 60% > ossidi di alluminio > 5%

- 40% > carbonato di calcio > 5%
- ossido di alluminio + carbonato di calcio > 40%.

5. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4 avente una granulometria inferiore a 40 micron.

6. Procedimento per la preparazione di una composizione di cariche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che comprende le operazioni di:

- disidratazione ed essiccazione dei fanghi sino a raggiungere un contenuto di acqua non superiore al 5% in peso sulla sostanza secca;
- calcinazione dei fanghi a temperatura compresa tra 400 e 1300°C sino alla combustione di almeno il 95% della frazione organica presente inizialmente nei fanghi;
- macinazione del materiale calcinato sino a raggiungere una granulometria inferiore a 500 micron.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui la temperatura di calcinazione è compresa tra 500 e 700°C.

8. Impiego di una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, come carica minerale isolante in mescolanze di gomma.

9. Mescolanze di gomma comprendente cariche minerali con proprietà isolanti secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5.

PER INCARICO


Dott. Francesco SERRA
M. Iscritt. ALBO 90
(a proprio e per gli altri)



JACOBACCI & PERANI S.p.A.