

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



DOMANDA NUMERO	101997900596268
Data Deposito	14/05/1997
Data Pubblicazione	14/11/1998

	Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
l	С	08	K		

#### Titolo

COMPOSIZIONE DI ADDITIVO ATTIVANTE DEL PROCESSO DI VULCANIZZAZIONE DELLA GOMMA E SUO IMPIEGO.

<u>Descrizione</u> dell'invenzione industriale dal titolo:
"Composizione di additivo attivante del processo di
vulcanizzazione della gomma e suo impiego".

3

Di: Contento Trade S.r.l., nazionalità italiana, Via Santa Barbara 14, Valpicetto di Rigolato, Udine.
Teksid S.p.A, nazionalità italiana, Via Pianezza 123, Torino.

Inventori designati: Flavio CIOFFI, Michele OPERTO Depositata il: 14 maggio 1997

TO 97A 000407

La presente invenzione si riferisce ad una composizione di additivo attivante del processo di vulcanizzazione di mescolanze di gomma naturale e sintetica, al suo impiego nel processo di vulcanizzazione della gomma e a mescolanze di gomma vulcanizzate che comprendono tale composizione.

Nel processo di vulcanizzazione di elastomeri, naturali o sintetici, è noto l'impiego di ossido di zinco, generalmente in combinazione con acidi grassi, quali l'acido sterico, in qualità di attivatore del processo di vulcanizzazione, unitamente ad agenti vulcanizzanti, quali in particolare zolfo ed acceleranti del processo di vulcanizzazione.

Nel processo di vulcanizzazione, l'ossido di

zinco, si combina con l'acido stearico per formare stearato di zinco e si ritiene che questo complesso abiliti l'accelerante allo svolgimento della propria funzione.

3

In relazione al processo di vulcanizzazione della gomma, è ben nota l'esigenza di contrastare per quanto possibile i processi di ossidazione della qomma vulcanizzata che ne deteriorano le caratteristiche tecniche. Ossigeno ed ozono sono le principali cause di attacco e di deterioramento qomma in quanto possono agire insaturazione carbonio-carbonio e la luce favorisce ovviamente questo attacco. La gomma contiene piccole quantità di sostanze antiossidanti naturali che ritardano quest'azione degradante; nelle gomme sintetiche, gli antiossidanti vengono aggiunti per conseguire una certa stabilità all'immagazzinamento.

Alcuni metalli pesanti, in particolar modo il rame e in misura minore il manganese, se presenti nelle mescolanze di gomma, hanno la proprietà di catalizzare ed accelerare le reazioni ossidative, aumentando la velocità di invecchiamento della gomma. L'ossidazione della gomma naturale porta così ad una scissione delle catene con rammollimento del

prodotto diminuzione delle caratteristiche meccaniche. Nella gomma SBR l'ossidazione porta invece ad una reticolazione con aumento della durezza e della rigidità. Per ridurre gli effetti dell'invecchiamento delle mescolanze di gomme, oltre all'impiego di agenti antiossidanti di vario tipo, è convenzionale utilizzare ossidi di zinco elevata purezza, per quanto possibile privi di grado di catalizzare le reazioni metalli in ossidative. Si ritiene inoltre che con la scelta di ossidi di zinco ad elevata purezza, quali ossido di zinco sigillo verde, puro al 99,5% e ossido di zinco sigillo oro, puro al 99,8%, si consegua una migliore efficienza di vulcanizzazione rispetto all'impiego di ossidi di zinco commerciali (ossido di zinco puro al 90-91%).

2)

La presente invenzione, si basa sulla scoperta del fatto che, sorprendentemente, alcune polveri di abbattimento fumi di acciaieria o di fonderia di seconda fusione, contenenti ossido di zinco, ed eventualmente arricchite in ossido di zinco, ad esempio mediante processi di trattamento termico delle polveri suddette, a seguito di semplice vagliatura, possono essere utilizzate come additivi in grado di sostituire l'ossido di zinco come agente

vulcanizzante nelle mescolanze di gomma.

3

=

Ē

Particolarmente efficienti a questo fine si rivelano le polveri da abbattimento fumi provenienti da produzione di getti in ghisa o in acciaio che utilizzino silice o silicati per la costruzione delle forme di colata e/o da produzione di leghe ferrose al silicio, in cui siano comunque impiegati come materia prima rottami ferrosi zincati o leghe allo zinco.

Con il termine di polveri da abbattimento fumi di acciaieria, si intendono le polveri specifiche, dette anche impropriamente "fumi d'acciaieria" generate nelle operazioni di produzione in acciaieria o fonderia e poi captate dagli impianti di depurazione delle emissioni gassose di cui sono dotati gli impianti produttivi.

I fumi si originano per lo sviluppo di vapori di metalli volatili, quali zinco, piombo e cadmio, contenuti nei rottami della carica dei forni elettrici, a causa delle alte temperature di circa 1600°C, che si raggiungono durante la fusione dell'acciaio.

Oltre agli ossidi di metalli volatili, i fumi di acciaieria comprendono anche calce, magnesia e silice, ossidi di ferro e ferrito di zinco, sali volatili, quali cloruri e fluoruri di sodio e potassio, e piccole quantità di ossidi di manganese, cromo, titanio e rame.

3

Tali vapori vengono dapprima "distillati" dalla massa della carica e poi si riossidano nella corrente gassosa, ricca di aria, che costituisce l'emissione al camino del forno; a questo punto, vengono immessi nei sistemi come ossidi, captazione delle polveri. Il riutilizzo di rottami generalmente verniciati, ricoperti ferrosi, protetti galvanicamente ha obbligato l'industria a dotarsi di sistemi per `la captazione l'abbattimento dei fumi sempre più sofisticati. Si è così passati dagli impianti di abbattimento per lavaggio ad impianti ad abbattimento a secco, che generano quantitativi inferiori di residui facilmente avviabili a processi di recupero dei metalli pesanti di cui sono ricchi.

Lo smaltimento e/o il riciclaggio dei fumi di acciaieria rappresenta un notevole problema in ogni parte del mondo.

Sono noti ed utilizzati processi pirometallurgici ed elettrochimici per il recupero dei metalli pesanti dalle polveri da abbattimento fumi. Per quanto concerne i processi

pirometallurgici (i processi Waelz e plasma) si può senz'altro affermare che essi sono quelli attualmente più impiegati in Italia e nel mondo per il recupero dello zinco dalle polveri d'abbattimento costi di estrazione dello zinco rilevanti e variano sensibilmente tuttavia funzione del contenuto di tale metallo nelle polveri. Inoltre il processo Waelz genera notevoli quantità di scorie trattando le polveri d'abbattimento e tali scorie sono considerate generalmente rifiuti tossici nocivi. Il processo al plasma genera residui meno tossici, ma comunque in quantità rilevante.

3

Per quanto riguarda i processi idrometallurgici che coinvolgono le polveri da abbattimento fumi, l'unico processo effettivamente operativo al momento risulta essere il processo Ezinex. Questo processo separa i propri residui, costituiti da scorie saline e cementi metallici che comunque sono difficilmente commerciabili. Inoltre tale processo, per risultare economicamente appetibile, richiede grandi quantitativi di polveri da trattare e richiede un notevole investimento iniziale.

Nella letteratura, sono citati alcuni esempi di possibili settori di impiego delle polveri, ad esempio nei cementi, laterizi e prodotti ceramici.
Tali impieghi non sono tuttavia al momento ammessi
dalla legislazione vigente e dovrebbero richiedere
un'ampia sperimentazione prima di ottenere
un'autorizzazione definitiva.

Esiste pertanto ancora la necessità di proporre validi metodi di smaltimento e/o di impiego delle polveri di abbattimento dei fumi di acciaieria e/o fonderia. A tal fine, la presente invenzione propone un nuovo impiego di tali polveri che risulta particolarmente vantaggioso, in quanto consente il riutilizzo delle polveri stesse, senza necessità di trattamenti preventivi costosi e senza la generazione di scorie.

Composizioni oggetto dell'invenzione sono definite nelle rivendicazioni che seguono.

Ιn particolare, costituisce oggetto dell'invenzione una composizione di additivo attivante della vulcanizzazione di mescolanze di gomma naturale o sintetica, caratterizzata dal fatto che è ottenuta da polveri di abbattimento dei fumi di acciaieria e/o fonderia di seconda fusione, eventualmente arricchite in ossido di zinco, aventi una granulometria inferiore a 0,5 mm e comprendente: - da 5 a 90% in peso di ossido di zinco, espresso come ossido,

3

- almeno un composto di un metallo, scelto dal gruppo che consiste di ferro, silicio, piombo, calcio, magnesio, stagno, cadmio, sodio, potassio, cromo, titanio e miscele qualsivoglia di due o più di tali composti, in quantità totale non inferiore al 10% in peso, espresso come ossido, riferito al peso della composizione e avente un contenuto di composti del rame, se presenti, inferiore a 0,5% in peso, espresso come ossido e un contenuto di composti del manganese, se presente, inferiore al 10% in peso, espresso come metallo.

composizione di additivo dell'invenzione può pertanto essere costituita sia da polveri di abbattimento dei fumi di acciaieria o di fonderia seconda fusione di (nel sequito denominate polveri normali) tal quali, sia polveri più ricche di ossidi di zinco (nel seguito denominate polveri arricchite) quali quelle che derivano da processi di trattamento termico delle polveri di abbattimento dei fumi di acciaieria e di fonderia di seconda fusione; esempi di queste polveri sono gli ossidi Waelz e gli ossidi da recupero della ferrolega in impianti al plasma. Il procedimento di vagliatura è necessario al fine di

eliminare la frazione grossolana dei vari tipi di polvere che potrebbe portare problemi successive fasi di lavorazione delle mescolanze di Secondo l'invenzione, dopo vagliatura le polveri devono essere al 100% passanti al vaglio da 0,5 mm, preferibilmente al 100% passanti al vaglio da 0,15 mm. La vagliatura può essere ottenuta, ad esempio, con un setacciatore inclinato ad elevata efficienza equipaggiato con un sistema di spazzole per favorire il passaggio attraverso il vaglio o, preferibilmente, mediante un separatore a vento. Ferme rëstando le condizioni sopra definite, con riferimento alle polveri cosiddette normali, sono preferite quelle che rispettano i seguenti requisiti: (qui e nel seguito tutte le percentuali sono da intendersi come percentuali in peso salvo indicazione in contrario):

 $Fe_2O_3 < 90%$ 

 $SiO_2 < 90%$ 

Composti metallici, in particolare di calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio: in quantità totale minore del 50% espressi come ossidi.

Il processo di arricchimento mediante trattamento termico delle polveri di seconda fusione

porta in generale, oltre ad un arricchimento del contenuto di ossido di zinco ad una sostanziale riduzione del contenuto di silice e di ossido di ferro. Le polveri arricchite, utilizzabili tal quali nell'ambito dell'invenzione avranno in generale le seguenti caratteristiche:

ossido di zinco > 50%

 $Fe_2O_3 < 40%$ 

3

SiO2: prossimo a zero

Cu (espresso come ossido): < 0.5%

Mn (espresso come metallo): < 10%

Composti metallici scelti tra composti del calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio, espressi come ossido: < 50%.

La composizione preferibile per queste polveri, per l'impiego in mescolanze di gomma naturale (NR) è riportata nella tabella che segue:

Tabella 1

Componenti	Limiti per polveri normali	Limiti per polveri arricchite
ZnO	> 60%	> 70%
ZnO	< 90%	< 90%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 20%	_
SiO <sub>2</sub>	< 30%	_
CuO	< 0,25%	< 0,25%
Mn	< 5%	< 1%

Altro (CaO, Na <sub>2</sub> O, $K_2O$ , MgO, TiO <sub>2</sub> , Pb, Sn, Cr, Cd, ecc.)	< 20%	< 30%
---	-------	-------

La composizione preferibile per queste polveri, per l'impiego in mescolanze di gomma sintetica (SBR, NBR) è riportata nella tabella che segue:

Tabella 2

₹

Componenti	Limiti per polveri normali	Limiti per polveri arricchite
ZnO	> 35%	> 60%
ZnO	< 80%	_
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 30%	< 20%
SiO <sub>2</sub>	< 30%	
CuO	< 0,25%	< 0,25%
Mn	< 5%	< 1%
Altro (CaO, Na <sub>2</sub> O, $K_2O$ , MgO, TiO <sub>2</sub> , Pb, Sn, Cr, Cd, ecc.)	< 25%	< 40%

Sorprendentemente, le polveri normali rientranti nel range di tabella 2 sono particolarmente indicate per l'attivazione di gomme sintetiche in quanto ne migliorano varie proprietà, tra cui la resistenza all'invecchiamento, fornendo risultati preferibili a quelli ottenibili con ossidi di zinco molto puri quali ad esempio ossidi di zinco sigillo verde.

Se il contenuto di rame, espresso come ossido, dei vari tipi di polveri è mantenuto a valori inferiori a 0,5% e preferibilmente inferiori a 0,25%, sorprendentemente, non influenza la resistenza all'invecchiamento delle mescolanze confezionate. Dosaggi di rame superiori al campo di

accettabilità possono causare una diminuzione delle proprietà meccaniche e delle capacità di allungamento, già durante la fase di preparazione delle mescolanze che utilizzano gomma naturale. Quest'effetto è invece meno visibile in mescolanze a base di gomme sintetiche. Questo comportamento può essere attribuibile al fatto che gran parte del rame presente nelle polveri si trova nella forma di solfuro, composto che influisce molto poco sul processo di invecchiamento degli elastomeri.

Per evitare alterazioni delle caratteristiche in fase di invecchiamento delle mescole in gomma (sia naturale che sintetica) è preferibile che il rapporto in peso degli elementi S/Cu presenti nelle polveri sia > 5, in modo da assicurare che il rame sia presente come solfuro.

Anche il contenuto di manganese, sorprendentemente, non influenza la durabilità delle mescolanze in gomma; ciò è forse da attribuire alla tendenza di manganese, zinco e ferro a formare, durante la produzione delle polveri, dei composti ternari (sostanzialmente dei ferriti di zinco e manganese) che non hanno sulla gomma gli stessi effetti deleteri degli ossidi di manganese.

Per evitare alterazioni delle caratteristiche

in fase di invecchiamento delle mescole in gomma (sia naturale che sintetica) è preferibile che il rapporto in peso degli elementi Fe/Mn presenti nelle polveri sia > 15/10, in modo da assicurare che il manganese sia legato nei ferriti.

Ξ

Si intende che nell'ambito dell'invenzione si contempla l'utilizzo in qualità di composizione di attivatore della vulcanizzazione della gomma, sia di polveri normali, tal quali, sia di polveri arricchite, sia di loro miscele. In particolare la combinazione di polveri normali, le cui caratteristiche rientrano nel campo definito nell'enunciato della presente invenzione (polveri accettabili), con polveri arricchite consente di ottenere delle mescolanze con proprietà generalmente preferibili a quelle ottenibili con polveri prese singolarmente.

Costituisce un ulteriore oggetto dell'invenzione un procedimento per la vulcanizzazione
della gomma naturale o sintetica, che utilizza in
qualità di agente attivatore della vulcanizzazione
una composizione come precedentemente definita.

Nel procedimento di vulcanizzazione, si intende che la composizione di attivatore oggetto dell'invenzione, potrà altresì essere utilizzata in

combinazione con polveri contenenti maggiori percentuali di ossido di zinco, ad esempio ossido di zinco sigillo verde ed ossido di zinco sigillo oro. In alcuni casi, la combinazione di polveri da abbattimento fumi, aventi le caratteristiche precedentemente definite con ossidi di zinco sostanzialmente puri porta all'ottenimento caratteristiche fisiche, meccaniche e reologiche delle mescolanze di gomma migliorative rispetto all'impiego degli ossidi più puri, tal quali.

Composizioni preferite secondo l'invenzione, che sono illustrate negli esempi che seguono, presentano le seguenti caratteristiche, espresse in percentuale in peso:

35 < ZnO < 75

ŧ

 $10 < Fe_{2}O_{3} < 17$ 

10 < SiO, < 22

restando inteso che il resto a 100 della composizione potrà essere costituita da uno o più dei composti di metalli sopracitati, purché il contenuto di rame e di manganese rispetti i requisiti precedentemente enunciati.

Nelle tabelle 3 a 9 che seguono sono portati alcuni esempi illustrativi, ma non limitativi,

dell'efficacia delle polveri utilizzate nell'ambito dell'invenzione.

Come polveri normali sono state utilizzate polveri da abbattimento dei fumi di fonderia di seconda fusione campionate in vari periodi dallo stabilimento Teksid di Carmagnola (TO), portate ad una granulometria < 0,063 mm mediante setacciatura/spazzolatura su apposito vaglio.

Le polveri arricchite impiegate erano ossidi "Waelz" provenienti dallo stabilimento di Pontenossa (BG) portate ad una granulometria < 0,063 mm mediante setacciatura, con la seguente composizione chimica in percentuale in peso:

ZnO	79,4%
PbO	7,3%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3%
Cl	4,0%
S	1,0%
Na	1,7%
Ca	2,1%
Cu	220 ppm
Mn	760 ppm
Al	540 ppm
Cr	80 ppm
Cd	1300 ppm

Le polveri sopracitate sono state utilizzate

per la formulazione di mescolanze di gomma naturale e sintetica, di tipo convenzionale, che sono state sottoposte vulcanizzazione a 160°C. Le caratteristiche di vulcanizzazione sono successivamente determinate ai sensi della norma UNI 8342; la durezza secondo la norma UNI 4916 provini di spessore di 6 mm; le caratteristiche di trazione secondo UNI 6065 (provini tipo 1); la resistenza all'invecchiamento termico (3 giorni a 70°C) secondo la norma UNI-ISO 88.

Nella tabella, a titolo di confronto, sono riportati i valori delle grandezze sopracitate ottenuti in mescolanze di gomma additivata con ossido di zinco sigillo verde.



TABELLA 3

# a) comportamento delle polveri normali in mescolanze a base di NR

5	Unità	<u> </u>	<del>-, ,</del>		ri accettab			Pol	veri prefe	ribili	7
	mism			Mescol 2	a Mesc	ola	Mescol 4	a Meso	ola M	escola	Sig
Contenuto di ZnO	% st	1 5		15	25			5		6	ve
nella polvere	S.S.	_	1		23	- 1	50	65	'	75	99
Contenuto di Fe2O3	% su	34		31	27	$\dashv$	21	+			<u> </u>
nella polvere	S.S.		- 1		~'	- 1	21	13	1	10	0,0
Contenuto di SiO2	% su	27		23	20		13	+ ;;	<del></del> -		
nella polvere  Contenuto di Mn	S.S.		_			- [	13	11	1	0	0,0
Contenuto di Mn nella polvere	% su	10		8	6	$\neg +$	4	1 2	<del>-  </del> -		
	S.S					- 1	7	1 2	- 1 -	İ	0
Contenuto di Cu nella polvere	ppm	2000		1800	1300	+	500	910	-		
	<del></del>			_	}	1	300	910	) 55	50 ]	0
Contenuto di altri composti (CaO,	1 0/	1	-   -		1	+		<del> </del>	<del>-  </del> -		
PbO, H2O nella	% su	24	-	23	22	-	12	وا	4	1	
polvere	S.S.	1			1	1			7		0,5
Dosaggio polvere	parti in	<del></del>							1	[	
<del></del>	peso	5		5	5	$\top$	5	5	5	<del> </del> -	0
Dosaggio ossido	parti in	10	-+-	0	0					. }	U
zinco sigillo verde	peso				U		0	0	0		5
Tipo gomma		NR	+,	VR	NR	┿,	<del></del>		<del></del>		
Dosaggio gomma	parti in	100	$\overline{}$	00	100	_	VR	NR	NR		NR
Dosaggio acido	peso	<u> </u>		1	100	'	00	100	100	) <u> </u>	100
stearico ·	parti in peso	2	1	2	2	_	2		1 2		
Dosaggio TBBS	parti in	<del></del>		[			_	~	2	İ	2
<u></u>	peso	0,7	1 0	,7	0,7	0	,7	0,7	0,7		<u> </u>
Oosaggio nero HAF	parti in	35	+ 2	5	2.5	<u> </u>				[	0,7
1330	peso		,	١ د	35	3	5	35	35		35
Oosaggio zolfo	parti in	2,25	2,2	25	2.25						
oppia minima ML	peso			4.5	2,25	2,	25	2,25	2,25	2	,25
oppia massima MH	lb.in	9,1	7,	4	6,2	6,	0	3,8	2.0		
empo scottatura tsl	lb.in	11,3	18		19,3	25		31,7	3,8		5,0
ptimum	min	3,6	3,0	0	2,7	2,		2,3	31,8		2,9
ilcanizzazione t90	min	4,4	4,:	3 T	4,2	4,		5,7	2,6		2,5
urezza	Ch -		<u> </u>			.,		-,'	6,9	1 7	',0
	Shore A3	34,0	40,	0 7	40,5	44,	5	54,0	54,5		
esistenza a rottura		10 5	<del></del>			_ ′	'	.,	J <del>-</del> ,J	32	2,0
lungamento a	MPa	10,6	14,		15,0	18,	2 2	24,5	29,1	+-	7.5
ttura	%	570	590	)   :	580	55(		550	570		7,5
				- 1	1		, ,		270	1 34	10





#### b) comportamento delle polveri normali in mescolanze a base di gomma sintetica (SBR)

€		Polveri accettabili		Po			
	Unità di misura	Mescolanza 1	Mescolanza 2	Mescolanza 3	Mescolanza 4	Mescolanza 5	Sigillo verde
Contenuto di ZnO nella polvere	% su s.s.	15	25	35	50	60	99,5
Contenuto di Fe2O3	% su	25	17	15	15	17	0,01
nella polvere  Contenuto di SiO2 nella polvere	% su	30	28	22	17	10	0,01
Contenuto di Mn nella polvere	s.s. % su	7	4	4	ì	1	0
Contenuto di Cu nella polvere	s.s. ppm	1684	1164	789	950	450	0
Contenuto di altri composti (CaO, PbO, H2O nella polvere	% su s.s.	23	26	24	17	12	0,5
Dosaggio polvere	parti in peso	3	3	3.	3	3	0
Dosaggio ossido di zinco sigillo verde	parti in peso	0	0	0	0	0	3
Tipo gomma		SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
Dosaggio gomma	parti in peso	100	100	100	100	100	100
Dosaggio acido stearico	parti in peso	1	1	1	1	1	1
Dosaggio TBBS	parti in peso	1	1	1	1	1	1
Dosaggio nero HAF N330	parti in peso	50	50	50	50	50	50
Dosaggio zolfo	parti in peso	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Coppia minima ML	lb.in	18,1	15,6	10,1	10,3	10,0	10,5
Coppia massima MH	lb.in	24,0	21,3	34,1	36,1	40,9	42,6
Tempo scottatura tsl	min	3,8	3,8	3,9	3,3	3,3	3,9
Optimum vulcanizzazione t90	min	9,0	9,0	13,5	11,9	12,7	13,6
Durezza	Shore A3	35,0	39,0	62,5	63,0	64,5	65,5
Durezza dopo invecchiamento	Shore A3	39,0	43,5	66,0	66,0	68,0	69,5
Resistenza a rottura	MPa	12,3	14,2	23,7	24,2	25,7	25,4
Resistenza a rottura dopo invecchiamento	MPa	13,0	15,6	25,1	25,8	26,4	26,2
Allungamento a rottura	%	560	550	520	465	460	430
Allungamento a rottura dopo invecch.	%	430	460	460	410	415	345



TABELLA 5

c) comportamento delle polveri arricchite in mescolanze a base di NR ed SBR

3

		Polveri preferibili		Polveri preferibili	
-	Unità di misura	Mescolanza l	Sigillo verde	Mescolanza 2	Sigillo verde
Dosaggio polvere arricchita	parti in peso	5	0	3	0
Dosaggio ossido di zinco sigillo verde	parti in peso	0	5	0	3
Tipo gomma		NR	NR	SBR	SBR
Dosaggio gomma	parti in peso	100	100	100	100
Dosaggio acido stearico	parti in peso	2	2	1	1
Dosaggio TBBS	parti in peso	. 0,7 .	0,7	1.	1
Dosaggio nero HAF N330	parti in peso	35	35	50	50
Dosaggio zolfo	parti in peso	2,25	2,25	1,75	1,75
Coppia minima ML	lb.in	5,3	6,1	8,7	8,1
Coppia massima MH	lb.in	32,9	32,9	41,8	40,8
Tempo scottatura tsl	min	2,0	2,3	3,4	4,2
Optimum vulcanizzazione t90	min	5,2	6,2	10,3	15,4
Durezza	Shore A3	54,0	53,0	66,5	65,0
Durezza dopo invecchiamento	Shore A3	53,0	54,0	68,0	66,0
Resistenza a rottura	MPa	23,6	24,6	23,6	23,5
Resistenza a rottura dopo invecchiamento	MPa	18,5	21,7	22,5	23,4
Allungamento a rottura	%	530	485	445	430
Allungamento dopo invecchiamento	%	455	415	345	385





# d1) effetto del contenuto di manganese

9		Polveri non accettabili	Polveri accettabili	Polveri p	preferibili	
	Unità di	Mescolanza	Mescolanza	Mescolanza	Mescolanza	Sigillo
÷	misura	1	2	3	4	verde
Contenuto di ZnO	% su	25	38	37	50	99,5
nella polvere	S.S.					,
Contenuto di Fe2O3	% su	22	15	10	15	0,01
nella polvere	S.S.	1				,
Contenuto di SiO2	% su	20	16	27	17	0,01
nella polvere	S.S.					,
Contenuto di MnO	% su	12	10	5	1	0
nella polvere	S.S.				<u> </u>	
Contenuto di CuO	ppm	3500	1900	400	530	0
nella polvere	]					
Contenuto di altri	LE E E EMPLE				٠.	
composti (CaO,	% su	21	21	19	17	0,5
PbO, H2O nella	S.S.					
polvere						
Dosaggio polvere	parti in	3	3	3	3	0
<u> </u>	peso					- 1
Dosaggio ossido di	parti in	0	0	. 0	0	3
zinco sigillo verde	peso				181767	
Tipo gomma		SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
Dosaggio gomma	parti in	100	100	100	100	100
Dosaggio acido	peso parti in	1	1	1		
stearico	peso	1 1	1	1	1	1
Dosaggio TBBS	parti in	1	1	1	1	
Dosaggio 1003	peso	1	1	1	1	1
Dosaggio nero HAF	parti in	50	50	50	50	50
N330	peso					
Dosaggio żolfo	parti in	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
÷	peso					
Coppia minima ML	lb.in	9,8	10,1	10,6	10,3	10,5
Coppia massima MH	lb.in	33,9	34,1	35,8	40,9	42,6
Tempo scottatura tsl	min	4,0	3,9	3,8	3,3	3,9
Optimum	min	14,1	13,5	12,6	12,7	13,6
vulcanizzazione t90						
Durezza	Shore A3	61,0	62,5	63,0	64,5	65,5
Durezza dopo	Shore A3	49,0	65,0	66,0	68,0	69,5
invecchiamento						`
Resistenza a rottura	MPa	23,4	23,7	22,8	25,7	25,4
Resistenza a rottura	MPa (	11,2	21,1	23,0	26,4	26,2
dopo invecchiamento						
Allungamento a rottura	%	510	520	490	460	430
Allungamento a	%	320	440	430	410	345
rottura dopo invecch.						

## TABELLÁ 7



#### d2) effetto del contenuto di rame

3

€ .		Polveri non accettabili	Polveri accettabili	Polveri preferibili	
	Unità di	Mescolanza	Mescolanza	Mescolanza	Sigillo
l <u>.</u>	misura	1	2	3	verde
Contenuto di ZnO	% su	27	30	45	99,5
nella polvere	S.S.			·	,
Contenuto di Fe2O3	% su	25	20	14	0,01
nella polvere	S.S.			- '	-,
Contenuto di SiO2	% su	18	17	15	0,01
nella polvere	S.S.	"	- /		٠,٠٠
Contenuto di MnO	% su	5	6	2	0
nella polvere	S.S.				•
Contenuto di CuO	ppm	7500	3500	860	0
nella polvere	pp	1 ,500		000	v
Contenuto di altri			or Marc mentals.		
composti (CaO,	% su	25	27	24	0,5
PbO, H2O nella	S.S.		<b></b>		٠,٥
polvere	3.3.				
Dosaggio polvere	parti in	3	3	3	0
Dosaggio porvero	peso			Ĭ	v
Dosaggio ossido di	parti in	0	0	0	3
zinco sigillo verde	peso				,
Tipo gomma		SBR	SBR	SBR	SBR
Dosaggio gomma	parti in	100	100	100	100
	peso				
Dosaggio acido	parti in	1	1	1	1
stearico	peso				
Dosaggio TBBS	parti in	1	1	1	1
Description IIAE	peso	50	60	- 50	
Dosaggio nero HAF	parti in peso	50	50	50	50
N330		1.75	1.75	1.76	1.75
Dosaggio zolfo	parti in	1,75	1,75	1,75	1,75
Coppia minima ML	peso lb.in	9,7	10,2	10,4	10,5
Coppia massima MH	lb.in	33,7	34,3	40,7	42,6
Tempo scottatura tsl	min	4,0	3,7	3,4	3,9
Optimum	min	14,0	13,6	12,9	13,6
vulcanizzazione t90	112213	11,0	15,0	12,7	15,0
Durezza	Shore A3	60,0	63,5	64,0	65,5
Durezza dopo	Shore A3	50,0	64,0	67,0	69,5
invecchiamento	0	50,0	<del>∪ 7</del> ,∪	07,0	U9,J
Resistenza a rottura	MPa	22,4	23,8	25,6	25,4
	MPa				_
Resistenza a rottura dopo invecchiamento	IVLFA	12,5	22,0	26,5	26,2
Allungamento a rottura	%	500	525	480	430
		<del></del>			
Allungamento a	%	330	445	430	345
rottura dopo invecch.		<u>.                                    </u>			

## e) miglioramenti legati all'utilizzo di polveri normali in miscela con ossidi puri

6 . 2		Polveri accettabili	Polveri accettabili in miscela		Polveri accettabili	Polveri preferibili in miscela	
-	Unità di misura	Mescolanza 1	Mescolanza 2	Sigillo verde l	Mescolanza 3	Mescolanza 4	Sigillo verde
Contenuto di ZnO nella polvere	% su s.s.	40	40	99,5	30	30	99,5
Contenuto di Fe2O3 nella polvere	% su s.s.	19	19	0,01	21	21	0,01
Contenuto di SiO2 nella polvere	% su s.s.	23	23	0,01	24	24	0,01
Contenuto di Mn nella polvere	% su s.s.	3	3	0	1	1	0
Contenuto di Cu nella polvere	ppm	940	940	0	50	50	0
Contenuto di altri composti (CaO, PbO, H2O nella polvere	% su s.s.	15	15	0,5	24	24	0,5
Dosaggio polvere	parti in peso	5	2,5	0	3	1,5	0
Dosaggio ossido zinco sigillo verde	parti in peso	0	2,5	5	. 0	1,5	3
Tipo gomma		NR	NR	NR	SBR	SBR	SBR
Dosaggio gomma	parti in peso	100	100	100	100	100	100
Dosaggio acido stearico	parti in peso	2	2	2	1	1	1
Dosaggio TBBS	parti in peso	0,7	0,7	0,7	1	1	1
Dosaggio nero HAF N330	parti in peso	35	35	35	50	50	50
Dosaggio zolfo	parti in peso	2,25	2,25	2,25	1,75	1,75	1,75
Coppia minima ML	lb.in	5,2	4,8	5,0	12,3	10,1	10,5
Coppia massima MH	lb.in	25,0	31,8	32,9	27,9	41,9	42,6
Tempo scottatura tsl	min	2,7	2,6	2,5	3,8	3,8	3,9
Optimum vulcanizzazione t90	min	5,1	6,8	7,0	11,7	13,1	13,6
Durezza	Shore A3	50,0	54,5	52,0	57,5	66,0	65,5
Durezza . dopo invecchiamento	Shore A3	45,0	56,0	53,0	58,0	69,0	69,5
Resistenza a rottura	MPa	18,0	29,1	27,5	20,2	26,8	26,4
Resistenza a rottura dopo invecchiamento	MPa	12,9	24,2	23,4	20,9	27,3	27,2
Allungamento a rottura	%	550	570	540	530	460	430
Allungamento a rottura dopo invecch.	%	400	490	475	410	405	345

TABELLA 9



## f) miglioramenti legati all'utilizzo di polveri normali in miscela con polveri arricchite

-				•	·		
ప		Polveri	Polveri		Poiveri	Polveri	
<del>및</del>		accettabili	accettabili in miscela		accettabili	accettabili in miscela	
2	Unità di	Mescolanza	Mescolanza	Polvere	Mescolanza	Mescolanza	Polvere
	misura	1	2	arricchita	3	4	arricchita
Contenuto di ZnO	% su	40	40	79,4	30	30	79,4
nella polvere	S.S.						,
Contenuto di Fe2O3	% su	19	19	2,3	21	21	2,3
nella polvere	S.S.			,			_ <b>,</b> -
Contenuto di SiO2	% su	23	23	0,5	24	24	0,5
nella polvere	S.S.			,			-,-
Contenuto di Mn	% su	3	3	0,08	1	1	0,08
nella polvere	\$.S.	}		-,	_	•	0,00
Contenuto di Cu	ppm	940	940	220	50	50	220
nella polvere			and the				
Contenuto di altri							
composti (CaO,	% su	15	15	17,8	24	24	17,8
PbO, H2O nella	S. S.			1,,0		· ~ }	17,0
polvere						1	
Dosaggio polvere	parti in	5	2,5	0	3	1,5	Ō
normale	peso		_,,-	ŭ		1,5	U
Dosaggio polvere	parti in	0	2,5	5	0	1,5	3
arricchita	peso		_,-			1,5	J
Tipo gomma		NR	NR	NR	SBR	SBR	SBR
Dosaggio gomma	parti in	100	100	100	100	100	100
	peso	100			100	100	100
Dosaggio acido	parti in	2	2	2	1	1	1
stearico	peso						
Dosaggio TBBS	parti in	0,7	0,7	0,7	1	1	1
77.77	peso						
Dosaggio nero HAF	parti in	35	35	35	50	50	50
N330	peso						
Dosaggio zolfo	parti in peso	2,25	2,25	2,25	1,75	1,75	1,75
Coppia minima ML	lb.in	5,2	3,8	5,3	12,3	8,2	8,7
Coppia massima MH	lb.in	25,0	31,7	32,9	27,9	39,7	
Tempo scottatura tsl	min	2,7					41,8
Optimum	min	5,1	2,3 5,7	2,0	3,8	3,6	3,4
vulcanizzazione t90	111111	J,1	ا ,',	5,2	11,7	11,3	10,3
Durezza	Shore A3	50.0	540	54.0	62.6	<u> </u>	
	Shore A3	50,0	54,0	54,0	57,5	64,0	66,5
Durezza dopo invecchiamento	SHOIC AS	45,0	52,0	53,0	58,0	66,5	68,0
	MD-	10 0	22.5		20.0		
Resistenza a rottura	MPa	18,0	23,5	23,6	20,2	23,9	23,6
Resistenza a rottura	MPa	12,9	19,5	19,6	20,9	23,0	22,5
dopo invecchiamento	0/		505	40.5			
Allungamento a rottura	%	550	525	485	530	485	445
Allungamento a	%	400	460	420	410	405	365
rottura dopo invecch.			<u> </u>				

#### RIVENDICAZIONI

3

- 1. Composizione di additivo attivante della vulcanizzazione di mescolanze di gomma naturale o sintetica, caratterizzata dal fatto che è ottenuta da polveri di abbattimento dei fumi di acciaieria e/o fonderia di seconda fusione, eventualmente arricchite in ossido di zinco. aventi granulometria inferiore a 0,5 mm e comprendente:
- da 5 a 90% in peso di ossido di zinco, espresso come ossido,
- almeno un composto di un metallo scelto dal gruppo che consiste di ferro, silicio, piombo, calcio, magnesio, stagno, cadmio, sodio, potassio, cromo, titanio e miscele qual si voglia di due o più di tali composti, in quantità totale non inferiore al 10% in peso, espresso come ossido, riferito al peso della composizione e avente un contenuto di composti del rame, se presenti, inferiore a 0,5% in peso, espresso come ossido e un contenuto di composti del manganese, se presente, inferiore al 10% in peso, espresso come metallo.
- 2. Composizione di additivo attivante della vulcanizzazione di mescolanze di gomma naturale o sintetica, secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che è ottenuta da polveri

di abbattimento fumi da produzione di getti in ghisa o in acciaio che utilizzino silice o silicati per la costruzione delle forme di colata e/o da produzione di leghe ferrose al silicio, in cui siano comunque impiegati come materia prima rottami ferrosi zincati o leghe allo zinco.

€

- 3. Composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto che comprende un composto di un metallo scelto tra ferro, silicio e piombo e loro miscele in quantità totale non superiore a 90% in peso, espresso come ossido.
- 4. Composizione secondo le rivendicazioni 1, 2 o
- 3, caratterizzato dal fatto che comprende:
- ossido di zinco in quantità da 50 a 90% in peso, espresso come ossido,

 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in quantità non superiore a 40% in peso, espresso come ossido e

almeno un composto di un metallo scelto dal gruppo che consiste di calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio o miscele di tali composti in quantità totale non superiore a 50% in peso, espresso come ossido.

5. Composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, particolarmente per l'impiego come attivatore di vulcanizzazione di mescolanze di gomma naturale,

- 27 -

caratterizzata dal fatto che comprende:

ZnO in quantità maggiore del 60% in peso, espresso come ossido,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in quantità non superiore a 20% in peso, SiO<sub>2</sub> in quantità non superiore a 30% in peso e opzionalmente un composto di un metallo scelto dal gruppo che consiste di calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio e loro miscele in quantità totale non superiore a 20% in peso, espresso come ossido.

6. Composizione secondo la rivendicazione 1, ottenuta da polveri di abbattimento di fumi di acciaieria e/o fonderia di seconda fusione, arricchite in ossido di zinco, caratterizzata dal fatto che comprende:

ossido di zinco in quantità maggiore del 70% in peso e inferiore a 90% in peso, è sostanzialmente esente da ossidi di ferro e di silicio e comprende almeno un composto di un metallo scelto dal gruppo che consiste di calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio e loro miscele, in quantità totale non superiore a 30% in peso, espresso come ossido.

7. Composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, particolarmente per l'impiego come agente attivatore

- 28 -

\*

della vulcanizzazione di mescolanze di gomma sintetica, caratterizzata dal fatto che comprende: ossido di zinco in quantità maggiore del 35% in peso e inferiore a 80% in peso,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in quantità non superiore a 30% in peso SiO<sub>2</sub> in quantità non superiore a 30% in peso e opzionalmente un composto scelto dal gruppo che consiste di calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio in quantità non superiore a 25% in peso, espresso come ossido.

- 8. Composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, ottenuta da polveri di abbattimento dei fumi di acciaieria e/o fonderia di seconda fusione, arricchita in ossido di zinco, caratterizzata dal fatto che comprende:
- ossido di zinco in quantità maggiore del 60% in peso e non superiore a 90% in peso
- $Fe_2O_3$  in quantità non superiore a 20% in peso e almeno un composto di un metallo scelto dal gruppo che consiste di calcio, sodio, potassio, magnesio, titanio, piombo, stagno, cromo, cadmio e loro miscele, in quantità totale non superiore a 40% in peso, espresso come ossido.
- 9. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto

- 29 -

1. 68. che comprende rame in quantità non superiore a 0,25% in peso espresso come ossido.

- 10. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che comprende ossido di manganese, in quantità non superiore a 5% in peso, preferibilmente non superiore a 1% in peso, espresso come metallo.
- 11. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che presenta una granulometria al 100% inferiore a 0,15 mm.
- 12. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente composti del rame e composti dello zolfo e in cui il rapporto in peso S/Cu è maggiore di 5.
- 13. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti contenente composti del Fe e composti di Mn e in cui il rapporto in peso Fe/Mn è maggiore di 15/10.
- 14. Procedimento per la produzione di mescolanze vulcanizzate di gomma naturale o sintetica, caratterizzato dal fatto che comprende l'impiego in qualità di additivo attivante della vulcanizzazione della gomma una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

- 15. Mescolanza di gomma naturale o sintetica, vulcanizzata, caratterizzata dal fatto che comprende una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 13.
- 16. Impiego di una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 13, come agente attivatore della vulcanizzazione in mescolanze di gomma naturale o sintetica.

PER INCARIGO

CIAN

