

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901791179A1

Publication Date

20110609

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

METODO PER LA REALIZZAZIONE DI UNO STRATO IMPERMEABILE DI
GOMMA

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA REALIZZAZIONE DI UNO STRATO IMPERMEABILE DI GOMMA"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

con sede: 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: COTUGNO Salvatore, STRAFFI Paolo

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la realizzazione di uno strato impermeabile di gomma.

In particolare, l'invenzione è relativa ad un innerliner realizzato da una emulsione acquosa a cui la descrizione farà esplicito riferimento senza per questo perdere in generalità.

Come è noto, in molte applicazioni industriali vi è l'esigenza di poter realizzare strati impermeabili presentanti uno spessore sempre più ridotto senza che questo pregiudichi le performance di impermeabilità.

Nell'industria dei pneumatici un minore spessore dello strato impermeabile, denominato innerliner, si traduce principalmente in un minore quantitativo di materiale utilizzato, con gli ovvi vantaggi che questo comporta sia in termini di produttività sia in termini di un minore peso

del pneumatico stesso, con effetti positivi sul consumo energetico globale del veicolo e sulla resistenza al rotolamento.

Generalmente, le mescole per la realizzazione di strati impermeabili, quali l'innerliner, sono realizzate mediante l'utilizzo di opportuni miscelatori denominati Banbury. La preparazione della mescola in Banbury richiede almeno due fasi di miscelazione: una prima fase di miscelazione, caratterizzata da alta temperatura e da tempi più lunghi, nella quale avviene la preparazione della mescola madre ed in cui vengono addizionati e miscelati alla base polimerica gli ingredienti quali il nero di carbonio, l'ossido di Zinco, l'acido stearico, la cera, gli antiossidanti ecc, ed una seconda fase di miscelazione, caratterizzata da una temperatura più bassa, nella quale avviene il completamento della mescola madre ed in cui alla mescola ottenuta dalla prima fase vengono aggiunti gli agenti di vulcanizzazione quali lo Zolfo e gli acceleranti e/o ritardanti. Una tale procedura è dovuta al fatto di dover garantire la dispersione degli agenti vulcanizzanti senza rischiare di raggiungere valori di temperatura tali da favorire una precoce vulcanizzazione della mescola. La mescola così ottenuta deve, poi, essere sottoposta ad una fase di estrusione o calandratura per realizzare la opportuna conformazione di utilizzo.

Generalmente, i manufatti in gomma con elevata impermeabilità sono realizzati con una matrice di gomma butilica.

Come è noto, un contributo ulteriore alla impermeabilità delle gomme può derivare dall'utilizzo di riempitivi, che se opportunamente miscelati realizzano un ingombro sterico tale da migliorare notevolmente la impermeabilità. In altre parole, i riempitivi, quali argilla, caolino, mica ecc, quando miscelati alla base polimerica, vanno a realizzare nel manufatto finale uno ostacolo al passaggio dell'aria attraverso il manufatto stesso aumentandone la proprietà di impermeabilità.

A tale riguardo, va considerato che l'eventuale anisotropia del riempitivo può enfatizzare le caratteristiche di impermeabilità della gomma.

Infine, è altresì noto che i materiali polimerici mostrano un incremento della impermeabilità ai gas o a sostanze a basso peso molecolare all'aumentare della loro transizione vetrosa (T_g). Un esempio tipico è il PET comunemente utilizzato nell'industria alimentare per il confezionamento di cibi e di bevande. Purtroppo, l'accoppiamento meccanico di polimeri ad alta T_g , quali il PET, e le gomme è spesso molto difficile se avviene con la tecnologia tradizionale.

Nonostante le soluzioni sopra descritte siano in grado

di aumentare la impermeabilità dei manufatti in gomma con possibilità, quindi, di diminuirne lo spessore, tuttavia comportano una serie di problematiche di processo. Infatti, secondo la metodica classica in Banbury il mescolamento di una base polimerica comprendente argilla comporta un elevato consumo di energia ed una non sempre efficace omogeneizzazione e/o compatibilità di tutti gli ingredienti della mescola. La non corretta omogeneizzazione e/o compatibilità dei riempitivi con il resto della matrice gommosa pregiudica le caratteristiche meccaniche del manufatto finale. Tali problematiche sono ulteriormente enfatizzate qualora la base polimerica comprenda polimeri con una elevata Tg.

Va considerato inoltre che un elevato consumo di energia si traduce necessariamente in un maggiore impatto ambientale del processo di produzione ed in un maggior aggravio economico.

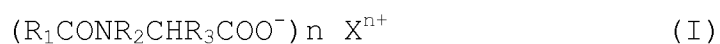
Un ulteriore elemento da considerare è che l'attuale tecnologia limita la possibilità di ottenere strati con spessori al di sotto di una certa soglia. Infatti, la fase di estrusione e/o di calandratura alla quale si sottopone la mescola per l'ottenimento dello strato impermeabile impone una soglia di spessore difficilmente minore di 0,5 mm.

È stata sorprendentemente ed inaspettatamente trovata

dalla Richiedente una metodologia per la preparazione di mescole di strati impermeabili le cui caratteristiche tecniche siano tali da superare gli inconvenienti dell'arte nota.

Oggetto della presente invenzione è un metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma; il detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere:

- una fase di preparazione di una emulsione acquosa comprendente almeno una base polimerica reticolabile ed un tensioattivo di formula molecolare (I)



in cui:

R_1 è un gruppo alifatico C_6-C_{23}

R_2 è H oppure un gruppo alifatico C_1-C_8

R_3 è H oppure un gruppo alifatico o aromatico C_1-C_8 ,

X è un catione metallico, preferibilmente un catione alcalino, e

n è un numero intero compreso tra 1 e 3; e

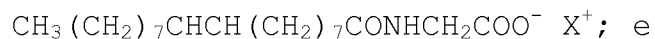
- una fase di deposizione di detta emulsione acquosa su di una superficie.

Preferibilmente, il gruppo alifatico R_1 comprende un doppio legame.

Preferibilmente, X^{n+} è Na^+

Preferibilmente, il tensioattivo ha una formula

molecolare compresa nel gruppo composto da:



Gli esempi che seguono servono a scopo illustrativo e non limitativo, per una migliore comprensione dell'invenzione.

ESEMPI

Di seguito sono descritte delle mescole realizzate mediante la presente invenzione e caratterizzate da un basso indice di permeabilità ottenuto mediante l'utilizzo di una base polimerica comprendente oltre alla gomma butilica anche polimeri ad elevata Tg e/o mediante l'utilizzo di argilla.

Ognuna delle mescole è stata realizzata mediante la formazione di una rispettiva emulsione acquosa preparata disperdendo e miscelando in acqua i diversi componenti della mescola stessa. Successivamente, parte della emulsione acquosa è stata depositata mediante la tecnica spray o di spalmatura con pennello su di un substrato e l'acqua presente è stata fatta evaporare.

In particolare, negli esempi che seguono sono stati utilizzati due differenti tensioattivi (a, b) appartenenti alla classe dei tensioattivi di formula molecolare (I).

Di seguito sono descritti i due esempi di tensioattivi utilizzati:

- il tensioattivo (a) è di formula molecolare $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$;

- il tensioattivo (b) è di formula molecolare $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CONHCH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$.

In particolare, le emulsioni sono state preparate disperdendo contemporaneamente tutti gli ingredienti riportati in Tabella I in un volume opportuno di acqua tale da realizzare una emulsione omogenea. La soluzione acquosa risultante è stata sottoposta ad agitazione meccanica per un tempo pari a 30 minuti e, successivamente, è stata sottoposta a sonicazione per un tempo pari a 15 min. ottenendo, così, una emulsione acquosa.

La procedura sopra riportata di preparazione delle emulsioni acquose non rappresenta in alcun modo un aspetto limitativo dell'invenzione oggetto della presente invenzione.

In Tabella I sono riportate in phr le composizioni di quattro mescole A - D ottenute da rispettive emulsioni secondo la presente invenzione, il valore di Tg delle rispettive basi polimeriche ed il relativo valore di indice di permeabilità calcolato. In particolare, nelle mescole A - D è stata variata la composizione della base polimerica inserendo polimeri con Tg sempre più elevata.

I valori di permeabilità sono stati determinati su di un film di mescola di spessore 0,3mm depositato mediante la

tecnica spray o di spalmatura con pennello su di uno strato di supporto di 1mm. Per queste misurazioni è stato utilizzato un apparato convenzionale quale il MOCON OX-TRA (modulo 2/20) alle condizioni di umidità relativa pari a 0% e di temperatura pari a 30°C.

I valori di permeabilità sono stati indicizzati alla mescola A.

TABELLA I

	A	B	C	D
Cl-IIR	100	70	70	70
PMA	--	30	--	--
PEMA	--	--	30	--
ABS	--	--	--	30
NERO DI CARBONIO	30	30	30	30
RESINA	10	10	10	10
ZnO	3	3	3	3
ZOLFO	2,8	2,8	2,8	2,8
ACCELERANTI	1,5	1,5	1,5	1,5
TENSIOATTIVO (a)	2,0	2,0	2,0	2,0
INDICE DI PERMEABILITA'	100	85	74	52

Cl-IIR sta per gomma clorobutilica e presenta una Tg pari a -30°C; PMA sta per polimetacrilato e presenta una Tg pari a 10°C ; PEMA sta per polietilmetacrilato e presenta una Tg pari a 60°C; ABS sta per terpolimero acrilonitrile-butadiene stirene e presenta una Tg pari a 110°C.

La preparazione di ciascuna delle mescole A - D deriva dalla applicazione, seguita da una fase di evaporazione, della emulsione acquosa ottenuta mediante una miscelazione in acqua dei rispettivi componenti come sopra riportato. È stato calcolato che la preparazione di ciascuna emulsione acquosa ha comportato un consumo di energia pari a circa 20KWh.

Come può apparire evidente dai dati di Tabella I, mediante il metodo della presente invenzione è stato possibile aumentare i livelli di impermeabilità utilizzando polimeri con Tg sempre più alta, senza che questo abbia comportato un aumento di consumo energetico.

In Tabella II sono riportate in phr le composizioni di quattro mescole E - H ottenute da rispettive emulsioni secondo la presente invenzione ed il relativo valore di indice di permeabilità calcolato. In particolare, nelle mescole E - H è stato introdotto e progressivamente aumentato il contenuto di argilla.

I valori di permeabilità sono stati indicizzati alla mescola E e ricavati secondo le modalità sopra riportate per i valori di Tabella I.

TABELLA II

	E	F	G	H
Cl-IIR	100	100	100	100
NERO DI CARBONIO	30	30	30	30

ARGILLA	0	30	50	80
RESINA	10	10	10	10
ZnO	3	3	3	3
ZOLFO	2,8	2,8	2,8	2,8
ACCELERANTI	1,5	1,5	1,5	1,5
TENSIOATTIVO (b)	2,0	2,0	2,0	2,0
INDICE DI PERMEABILITA'	100	95	90	80

La preparazione di ciascuna delle mescole E - H deriva dalla applicazione, seguita da una fase di evaporazione, della emulsione acquosa ottenuta mediante una miscelazione in acqua dei rispettivi componenti come sopra riportato. È stato calcolato che la preparazione di ciascuna emulsione acquosa ha comportato un consumo di energia pari a circa 20KWh.

Come può apparire evidente dai dati di Tabella II, mediante il metodo della presente invenzione è stato possibile aumentare i livelli di impermeabilità utilizzando quantità sempre maggiori di argilla, senza che questo abbia comportato un aumento di consumo energetico.

I riempitivi presi in considerazione nello strato impermeabile oggetto della presente invenzione sono costituiti preferibilmente da particelle minerali con un diametro compreso tra 0,2 e 2 μm ed un aspect ratio compreso tra 5 e 30, preferibilmente tra 8 e 20. Preferibilmente, i riempitivi sono compresi nel gruppo

costituito da caolino, argilla, mica, feldspato, silice, grafite, bentonite e allumina.

Rispetto all'arte nota, gli strati impermeabili ottenuti secondo la presente invenzione hanno il grande vantaggio di poter presentare spessori inferiori, migliori caratteristiche di impermeabilità e un minore consumo di energia nella preparazione.

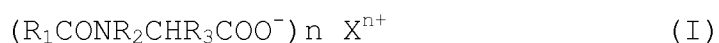
Infatti, l'utilizzo di una emulsione acquosa comprendente i tensioattivi di formula molecolare (I) consente sia di ottenere una dispersione efficiente ed economica dei vari componenti, soprattutto di quelli difficilmente miscelabili con la tecnologia classica, sia di poter realizzare strati di spessore molto sottile, poiché gli strati stessi si vengono a formare direttamente sulla superficie di applicazione a seguito della evaporazione dell'acqua della emulsione depositata.

Infine, gli strati impermeabili della presente invenzione hanno il vantaggio di essere realizzati direttamente all'atto della loro applicazione, senza quindi prevedere periodi di stoccaggio più o meno lunghi che possono risolversi in una degradazione della gomma.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere:

- una fase di preparazione di una emulsione acquosa comprendente almeno una base polimerica reticolabile ed un tensioattivo di formula molecolare (I)



in cui:

R_1 è un gruppo alifatico C_6-C_{23}

R_2 è H oppure un gruppo alifatico C_1-C_8

R_3 è H oppure un gruppo alifatico o aromatico C_1-C_8 ,

X è un catione metallico, preferibilmente un catione alcalino, e

n è un numero intero compreso tra 1 e 3; e

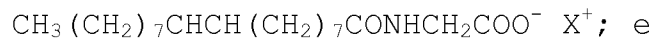
- una fase di deposizione di detta emulsione acquosa su di una superficie.

2. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il gruppo alifatico R_1 comprende un doppio legame.

3. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che X^{n+} è Na^+ .

4. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a

base di gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il tensioattivo ha una formula molecolare compresa nel gruppo composto da:



5. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta emulsione acquosa comprende un riempitivo minerale comprendente particelle con un diametro compreso tra 0,2 e 2 μm ed un aspect ratio compreso tra 5 e 30.

6. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto riempitivo minerale comprende particelle con un aspect ratio compreso tra 8 e 20.

7. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma secondo la rivendicazione 5 o 6, caratterizzato dal fatto che detto riempitivo minerale è compreso nel gruppo costituito da caolino, argilla, mica, feldspato, silice, grafite, bentonite e allumina.

8. Metodo di realizzazione di strati impermeabili a base di gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta base polimerica reticolabile comprende polimeri con Tg maggiore di 0°C.

9. Strato impermeabile di gomma caratterizzato dal

fatto di essere realizzato mediante il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

10. Innerliner caratterizzato dal fatto di essere realizzato da uno strato impermeabile di gomma secondo la rivendicazione 9.

11. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere un innerliner secondo la rivendicazione 10.

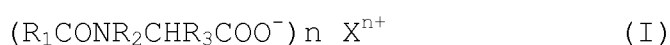
p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO

CLAIMS

1. Method to prepare impermeable rubber layers; said method being characterized by comprising:

- a step of preparation of an aqueous emulsion comprising at least a cross-linkable unsaturated-chain polymer base and a surface-active agent of molecular formula (I)



where:

R_1 is an aliphatic group C_6-C_{23} ,

R_2 is H or an aliphatic group C_1-C_8 ,

R_3 is H or an aliphatic or aromatic group C_1-C_8 ,

X is a metal cation, and

n is an integer number from 1 to 3; and

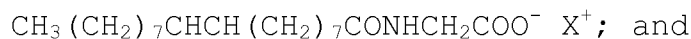
- a step of deposition of said aqueous emulsion on a surface.

2. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in Claim 1, characterized in that the aliphatic group R_1 comprises a double bond.

3. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that X^{n+} is Na^+ .

4. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in one of the foregoing Claims, characterized in that the surface-active agent has a molecular formula in

the group comprising:



5. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in one of the foregoing Claims, characterized in that said aqueous emulsion comprises a mineral filler comprising particles having a diameter of 0.2 to 2 μm and an aspect ratio of 5 to 30.

6. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in Claim 5, characterized in that said mineral filler comprises particles having an aspect ratio of 8 to 20

7. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in Claim 5 o 6, characterized in that said mineral filler is in the group comprising kaolin, clay, mica, feldspar, silica, graphite, bentonite, alumina.

8. Method to prepare impermeable rubber layers as claimed in one of the foregoing Claims, characterized in that said cross-linkable unsaturated-chain polymer base comprises at least one polymer having a $T_g > 0^\circ\text{C}$.

9. An impermeable rubber layer characterized by being made with a method as claimed in one of the foregoing Claims.

10. An innerliner characterized by being made with an

impermeable rubber layer as claimed in Claim 9.

11. A tyre characterized by comprising an innerliner as claimed in Claim 10.