



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

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 102000900889756 |
| Data Deposito | 17/11/2000 |
| Data Pubblicazione | 17/05/2002 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 08 | L | | |

Titolo

MESCOLA DI GOMMA VULCANIZZABILE CONTENENTE SILICE E FINALIZZATA ALLA PRODUZIONE DI FASCE DI BATTISTRADA PER PNEUMATICI.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale
di BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.P.A.
di nazionalità italiana,
con sede a 00129 ROMA - VIA DEL FOSSO DEL SALCETO, 13/15
Inventore: HROMADKOVA Alice

La presente invenzione è relativa ad una mescola contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici, in particolare per pneumatici per vetture da trasporto passeggeri.

Qui e nel seguito:

- con il termine di "silice" si intende un agente rinforzante a base di biossido di silicio;

- con il termine di "mescola contenente silice" si intende una mescola contenente diversi agenti rinforzanti, i quali comprendono sicuramente della silice;

- con il termine di "base polimerica a catena insatura reticolabile" si intende un qualsiasi polimero non reticolato naturale o sintetico in grado di assumere tutte le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche tipicamente assunte dagli elastomeri in seguito a reticolazione (vulcanizzazione) con sistemi a base di zolfo;

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BMI

- con il termine "quantitativo carica rinforzante-sale" si intende la quantità di carica rinforzante costituita da nero di carbonio e silice più la quantità di un sale inorganico; e

- con il termine "quantitativo nero di carbonio-sale" si intende la quantità di nero di carbonio più la quantità di un sale inorganico.

Nel campo della produzione di mescole per fasce di battistrada di pneumatici, è noto di utilizzare cariche rinforzanti, in cui il nero di carbonio è stato sostituito parzialmente o totalmente con agenti rinforzanti di tipo inorganico quali gesso, talco, caolino, bentonite, biossido di titanio, silicati di vario tipo e, soprattutto, silice.

L'utilizzo, nelle citate mescole, della silice in sostituzione al nero di carbonio, se da una parte consente di ottenere notevoli vantaggi per quanto riguarda sia la resistenza offerta al rotolamento, sia la tenuta sul bagnato, comporta, dall'altra, lo svantaggio, tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto di silice, di determinare un incremento della resistività elettrica delle mescole.

Il citato svantaggio porta a conseguenze particolarmente spiacevoli qualora le citate mescole con carica rinforzante a base di silice vengano utilizzate

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

per la produzione di fasce di battistrada di pneumatici per vetture da trasporto passeggeri, dal momento che, in questo caso, l'elevata resistività conferita alle fasce di battistrada dalla presenza di una carica rinforzante a base di silice impedisce che le cariche elettrostatiche, che inevitabilmente si formano sulle scocche di tali vetture, possano scaricarsi liberamente a terra.

Allo scopo di permettere alle citate cariche elettrostatiche di scaricarsi a terra, è noto di inserire, nelle citate fasce di battistrada realizzate da mescole con carica rinforzante contenente silice, uno o più elementi conduttori, ciascuno dei quali è generalmente costituito di una mescola conduttrice e presenta una superficie che definisce una porzione della superficie di rotolamento del battistrada. La presenza di tali elementi conduttori comporta una serie di inconvenienti dovuti sia ad una possibile usura irregolare del battistrada nel suo complesso, sia ad una particolare complessità di preparazione del battistrada che può, inoltre, costringere ad utilizzare dei mezzi di produzione differenti da quelli normalmente impiegati. Infatti, ad esempio, mentre per la produzione di un battistrada privo di tali elementi conduttori è normalmente previsto un estrusore a vite singola, un

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BMI

battistrada provvisto di tali elementi conduttori necessita, per la sua produzione, l'utilizzo di un estrusore con almeno due viti.

Un ulteriore inconveniente derivante dall'utilizzazione di mescole con carica rinforzante a base di silice deriva dal costo relativamente elevato della silice determinato dal complesso processo di ottenimento della silice stessa.

A proposito di quanto sopra esposto è opportuno precisare che la silice utilizzata nella industria della gomma è generalmente ottenuta mediante un procedimento di precipitazione, che consiste, essenzialmente, nel provocare la precipitazione della silice neutralizzando una soluzione di un silicato solubile mediante agenti di neutralizzazione sotto determinate condizioni, quali, ad esempio, temperatura, pH e concentrazione del silicato. Gli agenti di neutralizzazione che solitamente vengono usati sono l'acido cloridrico, l'acido solforico, l'acido fosforico e l'acido carbonico.

Una volta precipitata, la silice viene in primo luogo separata dall'eccesso di acqua mediante filtrazione e quindi sottoposta ad una fase di lavaggio allo scopo di eliminare la presenza di sottoprodotti della precipitazione quali i sali, che sono inglobati nella silice precipitata e costituiscono circa il 30% in

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BMI

peso della silice stessa.

Risulta ovvio che, nel processo di produzione della silice, la fase di lavaggio della silice precipitata richiede una spesa non indifferente sia in termini di tempo, sia in termini monetari, in particolar modo se si considera l'elevata quantità di acqua distillata che deve essere utilizzata nella fase di lavaggio. Inoltre, i sali separati dalla silice vengono solitamente scaricati direttamente nell'ambiente, ad esempio nei fiumi, nei laghi o nel mare, e costituiscono, così, una fonte particolarmente gravosa di inquinamento ambientale. Alternativamente, i sali separati dalla silice possono essere sottoposti ad un processo di riciclaggio che, se evita che i sali vengano scaricati nell'ambiente, aggrava ulteriormente, dal punto di vista economico, il processo di produzione della silice.

Scopo della presente invenzione è di realizzare una miscela di gomma vulcanizzabile contenente silice, finalizzata alla produzione di fasce battistrada, la quale consenta di risolvere gli inconvenienti derivanti dalla scarsa conducibilità propria delle mescole contenenti silice.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è di realizzare una miscela di gomma vulcanizzabile contenente silice, la quale renda possibile

JORIO Paoio
Iscrizione Albo nr 294/BM

l'utilizzazione di un processo semplificato, e quindi relativamente economico, per la produzione della silice stessa.

Secondo la presente invenzione viene realizzata una miscela di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici, in particolare per pneumatici per vetture da trasporto passeggeri; la miscela comprendendo almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile ed una carica rinforzante comprendente nero di carbonio e silice, ed essendo caratterizzata dal fatto di comprendere un sale inorganico, la cui parte cationica è scelta nel gruppo costituito da Na^+ , Li^+ , Mg^{++} e K^+ o combinazione di questi, e la cui parte anionica è scelta nel gruppo costituito da Cl^- , SO_4^{--} , CO_3^{--} e PO_4^{---} o combinazioni di questi; e dal fatto che nella miscela stessa è presente un quantitativo carica rinforzante-sale, di cui più del 48% in peso è costituito da un quantitativo nero di carbonio-sale, ed almeno il 30% in peso è costituito da nero di carbonio.

Preferibilmente, il quantitativo nero di carbonio-sale è presente nel quantitativo carica rinforzante-sale in una quantità compresa tra il 50% ed il 55% in peso.

Preferibilmente, il sale inorganico è inglobato nella silice, e proviene dal processo di produzione

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

della silice stessa.

Preferibilmente, il sale inorganico è costituito da Na_2SO_4 .

Preferibilmente, la carica rinforzante comprende una quantità di nero di carbonio compresa tra 20 e 70 phr, ed una quantità di silice compresa tra 5 e 70 phr.

Preferibilmente, la carica rinforzante è presente nella mescola di gomma vulcanizzabile in una quantità compresa tra 30 e 110 phr.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione appariranno chiare dalla descrizione che segue di esempi forniti a puro scopo illustrativo e non limitativo.

ESEMPI

Di seguito sono riportati quattro esempi, ognuno dei quali descrive una differente mescola. In particolare, gli esempi 1, 2 e 3 descrivono tre mescole (A, B e C) realizzate secondo i dettami della presente invenzione, e l'esempio 4 descrive una mescola (D) di confronto realizzata secondo l'arte nota.

Per una corretta interpretazione dei vantaggi presentati dall'invenzione, le quattro mescole A-D sono state differenziate l'una rispetto alle altre esclusivamente per la composizione del quantitativo carica rinforzante-sale, mentre gli altri componenti risultano uguali in tutte e tre le mescole sia per parti

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

in peso, sia per tipologia.

La preparazione delle mescole riportate di seguito è stata effettuata in maniera convenzionale utilizzando un miscelatore Banbury di circa 1,6 litri di volume ad una velocità compresa tra 40 e 80 giri al minuto ed ottenendo 1,2 kg di mescola. Il mescolamento è stato effettuato in due fasi: una prima fase in cui sono stati immessi tutti i componenti ad eccezione degli agenti di vulcanizzazione, operando ad una temperatura compresa tra 120 e 170 °C per un tempo di mescolamento compreso tra 2 e 5 minuti; ed una seconda fase in cui sono stati aggiunti gli agenti di vulcanizzazione, operando ad una temperatura inferiore di 105 °C per un tempo di 1 minuto. Infine, le mescole sono state stampate in foglio e vulcanizzate alla temperatura di 160°C per un tempo di 15 minuti.

Negli esempi:

- il nero di carbonio presenta un valore di area superficiale compreso tra 50 e 170 m²/g. Tale valore viene ottenuto applicando il metodo ASTM D4820.

- il nero di carbonio presenta un valore di "struttura" compreso tra 50 e 170 DBP ml/100g. Tale valore è ottenuto impiegando il metodo ASTM D2414.

- la silice presenta un valore di area superficiale totale compreso tra 100 e 400 m²/g. Tale valore viene

ottenuto applicando il metodo ASTM D1993.

- la silice presenta un valore di "area superficiale esterna" compreso tra 100 e 300 CTAB m²/g. In questo caso il valore di "area superficiale esterna" è ottenuto applicando il metodo ISO/CD DAM2 5794-1.

- le basi polimeriche a catena insatura reticolabile preferite sono scelte nel gruppo costituito da gomma naturale, poliisoprene, polibutadiene, copolimeri isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene ottenuti sia in soluzione che in emulsione, terpolimeri etilene-propilene-diene; tali basi polimeriche possono essere utilizzate individualmente o in miscele tra loro in accordo con le caratteristiche che si desidera impartire al prodotto finito.

ESEMPIO 1 - MESCOLA A

Secondo le metodologie note e sopra riportate è stata preparata una mescola A comprendente un sale inorganico.

La composizione della mescola A è riportata nella TABELLA I, in cui le quantità dei componenti sono espressi in parti in peso per cento parti di base polimerica totale (phr).

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

TABELLA I

Base polimerica

| | |
|------------------|--------------|
| SBR ¹ | 50 (68,75) * |
| SBR ² | 20 (27,5) * |
| NR | 30 |

* phr del polimero addizionato ad olio

Quantitativo carica rinforzante-sale

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Nero di carbonio | 32,0 (46,4 %) ** |
| Silice | 35,0 (50,8 %) ** |
| Na ₂ SO ₄ | 1,9 (2,7 %) ** |

** percentuale in peso relativo al quantitativo carica rinforzante-sale

Altri ingredienti

| | |
|-------------------------|------|
| Agente legante silanico | 2,72 |
| Cera | 1 |
| Acido stearico | 1 |
| Olio totale | 34 |
| Ossido di zinco | 1,7 |
| Zolfo | 1,56 |
| Accelerante | 2,56 |
| Antiossidante | 1 |

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

SBR¹ = copolimero stirene-butadiene del tipo EUROPRENE S1712 (ENICHEM - Italia)

SBR² = copolimero stirene-butadiene del tipo EUROPRENE S1721 (ENICHEM - Italia)

NR = gomma naturale del tipo TSR20 (THAITECH RUBBER)

Silice = tipo ULTRASIL VN3 (DEGUSSA - Germania)

Nero di carbonio = nero di carbonio standard del tipo N234, VULCAN 7 H (CABOT - Italia)

Agente legante silanico = tipo Si 69 (DEGUSSA -

JORIO Paolo
 (iscrizione Albo nr 294/BM)

Belgio)

Cera = tipo ANTIOZONANT WAX 6065 (SCHUMANN SASOL GMBH & CO KG - Germania)

Acido stearico = tipo INDUSTRENE R (UNICHEMA - Germania)

Olio = tipo ESAR 90DEN (AGIP PETROLI - Italia)

Ossido di zinco = tipo OSSIDO DI ZINCO SIGGILLO VERDE (ZINOX SRL - Italia)

Zolfo = tipo GROUND SULPHUR (SOLVAY BARIUM STRONZIUM GMBH - Germania).

Accelerante = tipo TBBS (FLEXIS), tipo MBTS (FLEXIS) e tipo DPG (FLEXIS) opportunamente dosati

Antiossidante = tipo SANTOFLEX 6PPD (FLEXSYS - Belgio)

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BM

ESEMPIO 2 - MESCOLA B

È stata preparata una mescola B comprendente una composizione del quantitativo carica rinforzante-sale riportata nella TABELLA II in phr.

TABELLA II
Quantitativo carica rinforzante-sale

| | |
|---------------------------------|--------------|
| Nero di carbonio | 32 (44 %) ** |
| Silice | 35 (48 %) ** |
| Na ₂ SO ₄ | 5,6 (8 %) ** |

** percentuale in peso relativo al quantitativo carica rinforzante-sale

ESEMPIO 3 - MESCOLA C

È stata preparata una mescola C comprendente una

composizione del quantitativo carica rinforzante-sale riportata nella TABELLA III in phr.

TABELLA III
Quantitativo carica rinforzante-sale

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Nero di carbonio | 32 (40,7 %) ** |
| Silice | 35 (44,3 %) ** |
| Na ₂ SO ₄ | 11,7 (15,0 %) ** |

** percentuale in peso relativo al quantitativo carica rinforzante-sale

ESEMPIO 4 - MESCOLA D

È stata preparata una mescola D secondo i dettami dell'arte nota, ossia senza la presenza del sale inorganico.

La mescola D comprende una composizione del quantitativo carica rinforzante-sale riportata nella TABELLA IV in phr. Nella colonna di destra della tabella IV sono riportati i valori delle percentuali in peso degli ingredienti costituenti il quantitativo carica rinforzante-sale.

TABELLA IV
Quantitativo carica rinforzante-sale

| | |
|---------------------------------|--------------|
| Nero di carbonio | 32 (48 %) ** |
| Silice | 35 (52 %) ** |
| Na ₂ SO ₄ | -- |

** percentuale in peso relativo al quantitativo carica rinforzante-sale

ESEMPIO 5 - risultati delle prove di laboratorio su campioni ottenuti dalle mescole A, B, C e D

Da ciascuna delle mescole ottenute dagli esempi da 1 a 4 sono stati prelevati dei campioni, i quali sono

stati sottoposti ad una serie di test allo scopo di determinare i valori di alcuni parametri particolarmente significativi per ciascuna mescola.

Nella seguente TABELLA V, per ogni campione sono stati riportati i risultati relativi ad ogni parametro.

I parametri considerati sono i seguenti:

- i valori reometrici (T_{min} , T_{max} , t'_{10} , t'_{50} , t'_{90}) sono misurati in accordo con la norma ASTM D2084;

- il tempo di scottatura e la viscosità Mooney, entrambi calcolati a 130°C sono misurati in accordo con la norma ASTM D1646;

- i valori di proprietà fisiche (allungamento a rottura EB%, tensione a rottura TB, valori di modulo M50% / M300%) sono misurati in accordo con la norma ASTM D412C.

- il fattore di perdita [TanD] è il rapporto tra la componente viscosa del modulo dinamico [G'' (MPa)] e la componente elastica del modulo dinamico [G' (MPa)] misurati in accordo con la norma ASTM D5992; in particolare, il valore di TanD a 70 °C è un parametro proporzionale alla resistenza al rotolamento; e

- i valori relativi alla resistività elettrica sono ottenuti in accordo con la norma ASTM D991-89.

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BWJ

TABELLA V

| MESCOLA | A | B | C | D |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Tmin (dNm) | 6,7 | 6,7 | 6,6 | 6,9 |
| Tmax (dNm) | 32,1 | 32,1 | 32,0 | 32,0 |
| T'10 (min) | 3,47 | 3,40 | 3,39 | 3,50 |
| T'50 (min) | 4,39 | 4,30 | 4,25 | 4,44 |
| T'90 (min) | 6,00 | 5,90 | 5,75 | 6,10 |
| EB (%) | 468 | 447 | 420 | 494 |
| TB (Mpa) | 19,1 | 18,8 | 18,0 | 19,7 |
| M50% (Mpa) | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| M300% (Mpa) | 10,3 | 10,4 | 10,7 | 9,9 |
| Tempo di scottatura (min) | 11,50 | 11,22 | 11,00 | 12,18 |
| Viscosità Mooney (unità mooney) | 45 | 44 | 42 | 48 |
| TanD a 70°C | 0,201 | 0,190 | 0,180 | 0,208 |
| RESISTIVITA' ELETTRICA (Ohm cm) | $5,5 \times 10^7$ | $5,5 \times 10^6$ | $5,5 \times 10^5$ | $2,75 \times 10^8$ |

Come è possibile rilevare dalla TABELLA V, la presenza di sale inorganico nella mescola riesce a diminuire sensibilmente la resistività elettrica della mescola stessa, senza alterare i valori relativi ad altre caratteristiche fisiche. In tal modo, si riesce ad eliminare gli inconvenienti propri delle mescole comprendenti silice, senza rinunciare ai vantaggi che la presenza di silice nelle mescole offre, quale ad esempio la miglior resistenza al rotolamento evidenziabile dai valori di TanD a 70°C.

Inoltre, va sottolineato che le mescole oggetto della presente invenzione consentono l'utilizzazione di silice comprendente del sale inorganico, e, quindi, di ridurre notevolmente, se non addirittura eliminare, la fase di lavaggio della silice nel processo di produzione della silice stessa, con ovvi vantaggi sia di tempo sia

economici.

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

R I V E N D I C A Z I O N I

1.- Mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici, in particolare per pneumatici per vetture da trasporto passeggeri; la mescola comprendendo almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile ed una carica rinforzante comprendente nero di carbonio e silice, ed essendo caratterizzata dal fatto di comprendere un sale inorganico, la cui parte cationica è scelta nel gruppo costituito da Na^+ , Li^+ , Mg^{++} e K^+ o combinazione di questi, e la cui parte anionica è scelta nel gruppo costituito da Cl^- , SO_4^{--} , CO_3^{--} e PO_4^{---} o combinazioni di questi; e dal fatto che nella mescola stessa è presente un quantitativo carica rinforzante-sale, di cui più del 48% in peso è costituito da un quantitativo nero di carbonio-sale, ed almeno il 30% in peso è costituito da nero di carbonio.

2.- Mescola secondo la rivendicazione 1, in cui il quantitativo nero di carbonio-sale è presente nel quantitativo carica rinforzante-sale in una quantità compresa tra il 50% ed il 55% in peso.

3.- Mescola secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il sale inorganico è inglobato nella silice provenendo dal processo di produzione della silice.

4.- Mescola secondo una qualsiasi delle

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BMI

rivendicazioni precedenti, in cui il sale inorganico è costituito da Na_2SO_4 .

5.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto agente rinforzante comprende una quantità di nero di carbonio compresa tra 20 e 70 phr, ed una quantità di silice compresa tra 5 e 70 phr.

6.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto agente rinforzante è presente nella detta mescola di gomma vulcanizzabile in una quantità compresa tra 30 e 110 phr.

7.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la detta silice presenta valori di area superficiale totale compresa tra 100 e 400 m^2/g e valori di area superficiale esterna compresa tra 100 e 300 CTAB m^2/g .

8.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la detta base polimerica a catena insatura reticolabile è scelta nel gruppo costituito da gomma naturale, poliisoprene, polibutadiene, copolimeri isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene, ottenuti sia in soluzione che in emulsione,

JORIO Paolo
iscrizione Albo nr 294/BMI

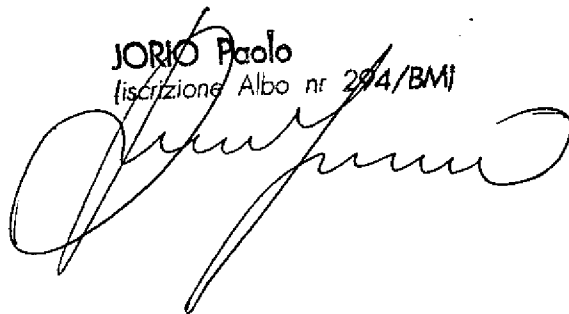
terpolimeri etilene-propilene-diene; tali basi polimeriche possono essere utilizzate individualmente o in miscele tra loro.

9.- Battistrada caratterizzato dal fatto di essere realizzato tramite una miscela secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

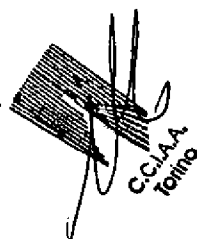
10.- Pneumatico per veicoli stradali per trasporto passeggeri, caratterizzato dal fatto di comprendere un battistrada secondo la rivendicazione 12.

p.i.: BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.P.A.

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BMI)



JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BMI)



C.C.I.A.A.
Torino