



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102011902001922
Data Deposito	01/12/2011
Data Pubblicazione	01/06/2013

Classifiche IPC

Titolo

METODO PER LA PREPARAZIONE DI FILI DI MATERIALE POLIMERICO PER TELE DI PNEUMATICI
--

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO PER LA PREPARAZIONE DI FILI DI MATERIALE POLIMERICO
PER TELE DI PNEUMATICI"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: COTUGNO Salvatore, AGORETTI Pasquale

* * *

La presente invenzione è relativa a un metodo per la preparazione di fili di materiale polimerico per tele di pneumatici.

Nella produzione dei pneumatici, al fine di garantire gli standard di resistenza richiesti, si utilizzano delle tele rinforzanti realizzate in materiale tessile (nylon, rayon, poliestere, aramide) e/o in materiale metallico, quale ad esempio acciaio.

In particolare, le tele vengono trattate con un adesivo e, quindi, gommate fino ad avere uno spessore di circa 1 mm. Tali tele sono utilizzate nella carcassa e sono disposte tra la carcassa stessa ed il battistrada.

La carcassa ha la funzione di resistere alle sollecitazioni provocate dalla pressione di gonfiamento, dal carico applicato e dalle forze trasmesse tra pneumatico

e terreno durante il rotolamento, mentre le cinture hanno la funzione di stabilizzare la carcassa nell'area di interazione del pneumatico con la strada.

Nell'industria dei pneumatici è da tempo sentita l'esigenza di migliorare le caratteristiche meccaniche delle suddette tele sia per assicurare delle ottime prestazioni, sia per poterne diminuire il peso senza per questo comprometterne la funzionalità. A tale riguardo va ricordato che una diminuzione del peso dei componenti del pneumatico e, quindi, del pneumatico stesso, può risolversi in una minore emissione di anidride carbonica durante lo spostamento del veicolo.

Una soluzione che è stata adottata per soddisfare la suddetta esigenza ha riguardato l'introduzione di cariche di rinforzo a base di carbonio nel materiale polimerico costituente i fili delle tele. Una tale soluzione, nonostante riesca a migliorare le proprietà meccaniche dei fili, tuttavia prevede dei processi di realizzazione che utilizzano necessariamente i solventi organici.

Per motivi di carattere ambientale, recenti decisioni in ambito europeo hanno limitato drasticamente l'uso dei solventi organici nell'industria dei pneumatici.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare un metodo senza solventi organici per la produzione di tele per pneumatici costituite da corde di materiale polimerico

a cui è stata aggiunta una carica di rinforzo a base di carbonio.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la preparazione di fili di materiale polimerico per tele di pneumatici; detto metodo comprendendo una fase di funzionalizzazione in cui una carica di rinforzo a base di carbonio avente almeno una dimensione minore di 100 μm è funzionalizzata con gruppi funzionali capaci di realizzare legami covalenti e/o elettrostatici con detto materiale polimerico, una fase di miscelazione di un polimero con la carica di rinforzo funzionalizzata nella precedente fase di funzionalizzazione, una fase di trafilatura della miscela ottenuta nella precedente fase di miscelazione e una fase di stiratura in cui i fili ottenuti nella precedente fase di trafilatura vengo sottoposti ad un tiraggio; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che la fase di miscelazione prevede che la carica di rinforzo funzionalizzata viene dispersa in un polimero in assenza di solventi organici.

Preferibilmente, la fase di miscelazione comprende una operazione di dispersione in cui la carica di rinforzo funzionalizzata viene dispersa nel polimero fuso in un miscelatore ad una temperatura compresa tra 200 e 400°C, più preferibilmente tra 250 e 300.

Preferibilmente, nella fase di trafilatura la miscela

ottenuta nella fase di miscelazione viene estrusa attraverso un ugello di diametro compreso tra 10 e 500 μ m ad una temperatura compresa tra 200 e 400°C, più preferibilmente tra 250 e 300°C, in un flusso di gas inerte.

Preferibilmente, nella fase di stiratura i fili ottenuti nella precedente fase di trafilatura vengono sottoposti ad un tiraggio da 2 a 20 volte la lunghezza iniziale e ad una temperatura compresa tra 50 e 250°C.

Preferibilmente la fase di trafilatura avviene mediante un apposito tamburo di raccolta rotante ad una velocità compresa tra 10 e 500 m/min.

Preferibilmente, la fase di stiratura avviene ad una temperatura compresa tra 50 e 150°C.

Preferibilmente, è prevista una fase di finitura atta a massimizzare l'interazione dei fili con la gomma.

Il metodo della presente invenzione, in alternativa alla fase di miscelazione come sopra descritta può prevedere che la fase di miscelazione comporti l'aggiunta della carica di rinforzo funzionalizzata ad una soluzione acquosa di polimero.

Preferibilmente, la dispersione della carica di rinforzo nella fase acquosa può essere migliorata tramite l'introduzione di opportuni agenti tensioattivi alla soluzione stessa.

In questo caso, la fase di trafilatura prevede la coagulazione della miscela polimero-carica di rinforzo mediante iniezione in una soluzione di coagulazione contenente appositi agenti coagulanti. Nel caso in cui il polimero disperso nella soluzione acquosa sia a base di cellulosa, la soluzione coagulante può comprendere acido solforico, disolfato di sodio e disolfato di zinco.

Preferibilmente, la soluzione di coagulazione comprenda l'aggiunta di opportuni agenti chimici atti a virare il pH della soluzione acquosa polimero-carica di rinforzo

Preferibilmente, i gruppi funzionali sono del tipo compreso nel gruppo composto da carbonilico, ossidrilico, anidridico, fluoridrico, carbenico, nitrenico, pirenico, amminico, ammidico; ancora più preferibilmente di tipo carbossilico.

Preferibilmente, il polimero è compreso nel gruppo costituito da poliesteri, poliamidi, poliaramidi, poliimmidi, polichetoni, poliarilati e polisaccaridi; ancora più preferibilmente è compreso nel gruppo costituito da PET, Nylon, Rayon, PEN e Kevlar.

Preferibilmente, le cariche di rinforzo a base di carbonio sono comprese nel gruppo costituito da MWNTs, SWNTs, VGCFs, carbon flakes, POSS.

Preferibilmente, la percentuale in peso di carica di

rinforzo è compresa tra 0,01 e 10 %.

La sigla MWNTs è l'acronimo inglese di Multi Walled Carbon Nanotubes, la sigla SWNTs è l'acronimo inglese di Single Walled Carbon Nanotubes, la sigla VGCFs Vapor Grown Carbon Fibers, i carbon flakes sono nanoparticelle a base di carbonio che si sviluppano prevalentemente su due dimensioni, mentre i POSS sono nanocompositi ibridi costituiti da fasi co-continue organica-inorganica, intermedi tra Silice e Silicone.

Gli esempi che seguono servono a scopo illustrativo e non limitativo, per una migliore comprensione dell'invenzione con l'ausilio della figura in allegato che illustra due grafici relativi alle analisi comprovanti l'avvenuta funzionalizzazione.

ESEMPIO 1

I fili di PET caricati con MWNTs funzionalizzato sono stati preparati mediante un processo di filatura di fusione come di seguito descritto.

Il MWNTs utilizzato è commercializzato con il nome commerciale NANOCYL® e presenta un diametro di 10 nm, una lunghezza compresa tra 0,1 e 10 μm ed una densità compresa tra 1,4 e 2 g/cm^3 .

Il PET in pellets utilizzato è un prodotto commerciale "fiber grade" di peso molecolare 25000 e densità pari 1,39 g/cm^3 .

- Funzionalizzazione della carica di rinforzo -

I nanotubi di carbonio sono stati funzionalizzati secondo una procedura già descritta in letteratura [D. H. Shin, K. H. Yoon, O. H. Kwon, B. G. Min, C. I. Hwang, J. Appl. Pol. Sci, 99 (2006) 900]

La carica di rinforzo di MWNTs è stato aggiunto ad una soluzione composta da una parte in volume di acido nitrico concentrato al 68% e tre parti in volume di acido solforico concentrato al 98%. La soluzione risultante è stata sottoposta a sonicazione per 1 ora al fine di impartire una corretta omogeneità della stessa.

Successivamente, la soluzione è stata tenuta a riflusso ad una temperatura di 100°C per un tempo di 30 minuti.

Dopo il periodo di riflusso, la carica di rinforzo nanometrica è stata filtrata e ripetutamente lavata con acqua distillata fino a pH neutro ed asciugata ad 80°C sotto vuoto per 8 ore.

La avvenuta funzionalizzazione della carica di rinforzo è stata provata mediante analisi IR e termo gravimetrica (scansione da 30 a 600°C a 10°C al minuto). Queste analisi hanno evidenziato la presenza di gruppi -COOH sulla superficie della nanocarica come risulta evidente dai diagrammi riportati in figura. Infatti, sia nel diagramma relativo all'analisi FT-IR sia in quello

relativo all'analisi TGA riportati in figura, risulta la presenza dei gruppi funzionali indicati con la dicitura MWNTs-COOH. In particolare, mentre nell'analisi FT-IR sono evidenti i picchi di assorbimento dei gruppi funzionali, nell'analisi TGA per la curva indicata con la dicitura MWNTs-COOH è evidente la degradazione dei gruppi carbossilici legati alla carica di rinforzo.

- Preparazione del filo caricato con carica di rinforzo (METODOLOGIA A) -

- Fase di miscelazione

La carica di rinforzo funzionalizzata come sopra descritto è stata miscelata a temperatura ambiente ad una polvere di PET. Successivamente, il polimero in cui è stata dispersa la carica di rinforzo funzionalizzata è stato fuso in un miscelatore ad una temperatura compresa tra 50 e 400°C, preferibilmente tra 250 e 300°C. In particolare, nella miscela realizzata la quantità di carica di rinforzo funzionalizzata è stata dell'1% in peso. La miscela è stata sottoposta per un tempo di 5 minuti ad una miscelazione all'interno di una camera bicilindrica operante ad una velocità di rotazione pari a 50 giri al minuto e ad una temperatura di 280°C.

- Fase di trafilatura

Il fuso ottenuto è stato poi sottoposto ad una fase di trafilatura all'interno di un estrusore bivate. La fase di

trafilatura viene eseguita con il passaggio attraverso un ugello di diametro compreso tra 10 e 500 μ m ad una temperatura compresa tra 200 e 400°C, preferibilmente tra 250 e 300°C, in flusso di azoto. Il filamento trafilato viene sottoposto ad una prima fase di stiro mediante un apposito tamburo di raccolta rotante ad una velocità compresa tra 10 e 500 m/min.

In particolare, la fase di trafilatura è avvenuta mediante una alimentazione con azoto ed un passaggio attraverso un ugello con diametro di 250 μ m ad una temperatura di 275°C e stirata alla velocità di 50 m/min.

- Fase di stiratura

A seguito della fase di trafilatura è opportuna una fase di stiratura allo scopo di ottimizzare l'orientazione della carica di rinforzo e della fase cristallina polimerica. La fase di stiratura consiste nel sottoporre i fili ad un ulteriore stiro ad una temperatura compresa tra 50 e 250°C, preferibilmente tra 50 e 150°C, con un rapporto di stiro compreso tra 2 e 20 volte la lunghezza iniziale.

In particolare, nella fase di stiratura i filamenti sono stati sottoposti ad un tensionamento ad una temperatura di 80°C.

- Fase di finitura

Tale fase può essere necessaria per ottimizzare la superficie dei fili e per massimizzare l'interazione con la

gomma. Tale fase potrebbe comprendere un trattamento termico così come una applicazione superficiale di un additivo.

- prove meccaniche -

Un campione dei fili così prodotti (campione A) è stato testato relativamente alle sue proprietà meccaniche quali TB, EB ed il modulo E secondo la norma ASTM D3822. Per confronto, i medesimi test sono stati effettuati su di un campione di filo costituito esclusivamente di PET (campione B) e su di un campione di filo costituito da PET caricato con 1% di carica di rinforzo di MWNTs non funzionalizzata (campione C).

In Tabella I sono riportati i valori dei test di cui sopra i cui valori sono indicizzati al campione B (fili costituiti di solo materiale termoplastico).

TABELLA I

Campione	A	B	C
E	140	100	130
EB	85	100	70
TB	100	100	90

Dalla Tabella I si evince come l'utilizzo delle cariche di rinforzo funzionalizzate consenta di aumentare il modulo senza per questo compromettere le proprietà meccaniche a rottura dei fili (EB e TB) e, quindi, delle corde costituenti le tele.

Come può risultare evidente ad un tecnico del ramo, la possibilità di aumentare le proprietà meccaniche delle tele può comportare una riduzione del peso del pneumatico.

ESEMPIO 2

Sono stati realizzati dei filamenti ripetendo la procedura sopra riportata per l'esempio 1, con l'unica differenza che la carica di rinforzo funzionalizzata è stata miscelata alla polvere di PET in una quantità pari allo 0,75% in peso. Un campione D dei filamenti ottenuti è stato testato relativamente alle sue proprietà meccaniche quali TB, EB ed il modulo E secondo la norma ASTM D3822 come sopra riportato nell'esempio 1.

In Tabella II sono riportati i risultati ottenuti i cui valori sono indicizzati al campione B di Tabella I.

TABELLA II

Campione	D
E	140
EB	95
TB	110

Dai dati di Tabella II si evince un ulteriore miglioramento delle proprietà meccaniche.

Ulteriori prove sono state realizzate utilizzando fili ottenuti con una percentuale in peso diversa di carica di rinforzo funzionalizzata, dimostrando una efficacia di risultati in un intervallo di percentuale in peso della

carica di rinforzo funzionalizzata nel filo compresa tra 0,01 e 10,0 %

La metodologia sopra descritta per la preparazione del filo caricato con carica di rinforzo (METODOLOGIA A) è relativa a polimeri processabili allo stato fuso per azione della temperatura, come ad esempio poliesteri, poliammidi, polichetoni ecc.

Per i polimeri processabili in soluzione acquosa, quali ad esempio polimeri a base di cellulosa come il Rayon, la metodologia considerata nella presente invenzione è la seguente:

- Preparazione del filo caricato con carica di rinforzo (METODOLOGIA B)-
- Fase di miscelazione

Ad una soluzione acquosa di polimero viene aggiunta la carica di rinforzo funzionalizzata come sopra descritto, per ottenere rapporto di carica di rinforzo/polimero secco compreso tra 0,01 e 10% in peso. A scelta, la carica di rinforzo funzionalizzata può essere aggiunta alla soluzione acquosa di polimero sia sotto forma di polvere secca sia sotto forma di sospensione acquosa.

Per la dispersione in fase acquosa della carica di rinforzo possono essere utilizzati i seguenti tensioattivi: N-lauryl sarcosina, sali di lauril solfato, sali di lauril etossi solfato, acidi alchil benzen solfonici, octilfenolo

polietossilato, ecc.. La concentrazione in peso del tensioattivo nella soluzione acquosa è compreso tra 0.1 e 20%.

Una volta presenti in fase acquosa sia il polimero sia la carica di rinforzo, la miscelazione avviene per azione di un miscelatore ad immersione, e può essere ulteriormente migliorata mediante sonicazione della miscela acquosa risultante.

- Fase di trafilatura

La soluzione acquosa così ottenuta viene iniettata attraverso un ugello di diametro compreso tra 10 e 500 μ m in una soluzione acquosa di coagulazione comprendente acido solforico, disolfato di sodio e disolfato di zinco.

In particolare, la soluzione di coagulazione comprende acido solforico in una concentrazione di 140 g/l, disolfato di sodio in una concentrazione di 240 g/l e disolfato di zinco in una concentrazione di 15 g/l.

In generale, la soluzione di coagulazione comprende acido solforico in una concentrazione compresa tra 50 e 250 g/l, disolfato di sodio in una concentrazione compresa tra 100 e 350 g/l e disolfato di zinco in una concentrazione compresa tra 1 e 30 g/l.

In questo modo viene realizzata la coagulazione del polimero e la formazione del filamento di polimero con la carica di rinforzo.

Il filamento trafilato viene sottoposto ad una prima fase di stiro mediante un apposito tamburo di raccolta rotante ad una velocità compresa tra 10 e 500 m/min.

- Fase di stiratura e di finitura

I filamenti realizzati come sopra vengono sottoposti ad una fase di stiratura e ad una fase di finitura come precedentemente descritto nella procedura di METODOLOGIA A.

La presente invenzione offre il grande vantaggio di poter realizzare filamenti di materiale termoplastico con elevate caratteristiche meccaniche mediante un metodo che non prevede l'utilizzo di solventi organici con gli ovvi vantaggi in termini di inquinamento e di sicurezza che questo comporta.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la preparazione di fili di materiale polimerico per tele di pneumatici; detto metodo comprendendo una fase di funzionalizzazione in cui una carica di rinforzo a base di carbonio avente almeno una dimensione minore di 100 μm è funzionalizzata con gruppi funzionali capaci di realizzare legami covalenti e/o elettrostatici con detto materiale polimerico, una fase di miscelazione di un polimero con la carica di rinforzo funzionalizzata nella precedente fase di funzionalizzazione, una fase di trafilatura della miscela ottenuta nella precedente fase di miscelazione e una fase di stiratura in cui i fili ottenuti nella precedente fase di trafilatura vengo sottoposti ad un tiraggio; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che la fase di miscelazione prevede che la carica di rinforzo funzionalizzata viene dispersa in un polimero in assenza di solventi organici.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la fase di miscelazione comprende una operazione di dispersione in cui la carica di rinforzo funzionalizzata viene dispersa nel polimero fuso in un miscelatore ad una temperatura compresa tra 200 e 400°C.

3. Metodo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la detta operazione di dispersione avviene ad

una temperatura compresa tra 250 e 300°C.

4. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la fase di miscelazione comprende l'aggiunta ad una soluzione acquosa di polimero di una quantità di carica di rinforzo funzionalizzata in presenza di un opportuno tensioattivo.

5. Metodo secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la fase di trafilatura prevede che l'estrusione attraverso un ugello della soluzione acquosa ottenuta nella fase di miscelazione avvenga in una soluzione acquosa di coagulazione contenente degli agenti coagulanti.

6. Metodo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che la soluzione di coagulazione comprenda l'aggiunta di agenti chimici atti a virare il pH della soluzione acquosa polimero-carica di rinforzo.

7. Metodo secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che, nel caso di preparazione di fili a base di polimeri polisaccaridi, i detti agenti coagulanti comprendono acido solforico, disolfato di sodio e disolfato di zinco.

8. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che nella fase di trafilatura la miscela ottenuta nella precedente fase di miscelazione viene estrusa attraverso un ugello di diametro compreso tra

10 e 500µm ad una temperatura compresa tra 50 e 400°C.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8 quando dipende da una delle rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che la detta fase di trafilatura avviene ad una temperatura compresa tra 250 e 300°C.

10. Metodo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la detta fase di trafilatura avviene mediante un apposito tamburo di raccolta rotante ad una velocità compresa tra 10 e 500 m/min.

11. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che nella fase di stiratura i fili ottenuti nella precedente fase di trafilatura vengo sottoposti ad un tiraggio da 2 a 20 volte la lunghezza iniziale e ad una temperatura compresa tra 50 e 250°C.

12. Metodo secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che la fase di stiratura avviene ad una temperatura compresa tra 50 e 150°C.

13. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di finitura atta a massimizzare l'interazione dei fili con la gomma.

14. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che i gruppi funzionali sono del tipo compreso nel gruppo composto da

carbonilico, ossidrilico, anidridico, fluoridrico, carbenico, nitrenico, pirenico, amminico, ammidico e carbossilico.

15. Metodo secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che il polimero è compreso nel gruppo costituito da poliesteri, poliamidi, poliaramidi, poliimmidi, polichetoni, poliarilati e polisaccaridi.

16. Metodo secondo la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che il polimero è compreso nel gruppo costituito da PET, Nylon, Rayon, PEN e Kevlar.

17. Metodo secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che le cariche di rinforzo sono comprese nel gruppo costituito da MWNTs, SWNTs, VGCFs, carbon flakes, POSS.

18. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la percentuale in peso di carica di rinforzo nel filo è compresa tra 0,01 e 10,0 %.

19. Corda per pneumatici caratterizzata dal fatto di essere realizzata con fili realizzati mediante il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

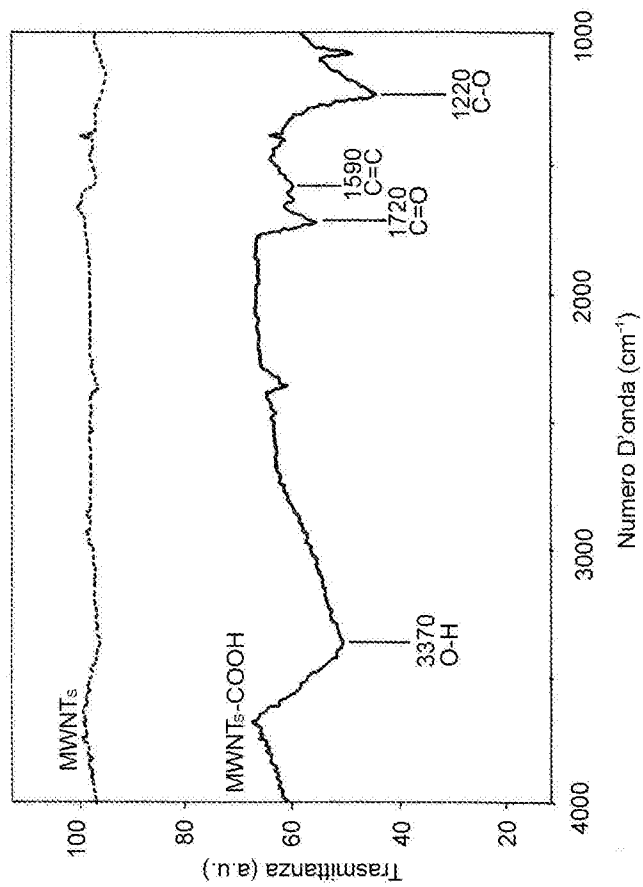
20. Tela per pneumatici caratterizzata dal fatto di comprendere almeno una corda secondo la rivendicazione 19.

21. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere una tela secondo la rivendicazione 20.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Lorenzo NANNUCCI

Analisi FT-IR



Analisi TGA

