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

DOMANDA NUMERO	**102001900935982**
Data Deposito	**08/06/2001**
Data Pubblicazione	**08/12/2002**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	60	B		

Titolo

METODO PER LA PREPARAZIONE DI MESCOLE DI GOMMA VULCANIZZABILE CONTENENTI SILICE FINALIZZATE ALLA PRODUZIONE DI FASCE DI BATTISTRADA E MESCOLA OTTENUTA DAL METODO STESSO.

D E S C R I Z I O N E

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: MUSAIO Marco

****

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice finalizzate alla produzione di fasce di battistrada ed alla mescola ottenuta con il metodo stesso.

Qui e nel seguito:

- con il termine di "silice" si intende un agente rinforzante a base di biossido di silicio, silicati e loro miscele;
- 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 tipiche degli elastomeri in seguito a reticolazione (vulcanizzazione) con sistemi a base di zolfo;
- con il termine di "mescola contenente silice" si

JORIO Paolo (Iscrizione Albo nr 294/BM)

intende una mescola contenente degli agenti rinforzanti, i quali comprendono sicuramente della silice, ma possono comprendere, fra l'altro, anche del nero di carbonio; e

- con il termine "acceleranti di vulcanizzazione" si intende composti che, aggiunti alla mescola in preparazione assieme allo zolfo, aiutano e velocizzano la reazione di vulcanizzazione della base polimerica.

Nel campo della produzione di pneumatici, allo scopo di ridurre al minimo la resistenza offerta al rotolamento dai pneumatici stessi, il nero di carbonio come carica rinforzante viene parzialmente o totalmente sostituito da cariche rinforzanti di tipo inorganico quali gesso, talco, caolino, bentonite, biossido di titanio, silicati di vario tipo e, soprattutto, silice.

L'utilizzo della silice presenta una serie di inconvenienti dovuti principalmente alla presenza di gruppi silanolici superficiali, i quali, oltre ad impartire alla silice stessa caratteristiche idrofile poco compatibili con le caratteristiche idrofobe della gomma, rendono la silice reattiva nei confronti di altri ingredienti, i quali, una volta legati alla silice, perdono la loro funzionalità.

Allo scopo di risolvere i problemi dovuti alla

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

incompatibilità tra silice e gomma, è da tempo noto di utilizzare (si veda ad esempio EP-B-0447066) agenti leganti silanici, i quali si legano ai gruppi silanolici e, al tempo stesso, aggraffano chimicamente la silice alla base polimerica.

Per quanto riguarda la reattività dei gruppi silanolici nei confronti di altri ingredienti, risulta particolarmente svantaggiosa l'interazione tra la silice e gli acceleranti di vulcanizzazione. Infatti, gli acceleranti di vulcanizzazione comprendono spesso dei gruppi amminici in grado di interagire con i gruppi silanolici. Una volta interagito con la silice, gli acceleranti di vulcanizzazione vengono neutralizzati dal punto di vista chimico e non sono più in grado di svolgere il compito per il quale sono stati utilizzati.

Generalmente, per garantire comunque una corretta velocità di vulcanizzazione, viene utilizzato un quantitativo di acceleranti di vulcanizzazione superiore a quello che sarebbe necessario qualora non si verificasse la reazione tra la silice e gli acceleranti stessi. L'utilizzo di questo eccesso di acceleranti di vulcanizzazione costituisce un problema di produttività considerevole in relazione all'elevato costo degli acceleranti di vulcanizzazione stessi.

Tale problema è maggiormente accentuato nelle

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

mescole destinate alla produzione di fasce battistrada di pneumatici per vetture da trasporto passeggeri, dal momento che, in tali mescole, la silice è presente in quantità normalmente elevate (almeno pari al 50% in peso della carica rinforzante totale).

Scopo della presente invenzione è di realizzare un metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice finalizzate alla produzione di fasce di battistrada, il quale sia in grado di risolvere in maniera semplice ed economica il problema derivante dalla neutralizzazione degli acceleranti da parte della silice.

Secondo la presente invenzione viene fornito un metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice finalizzate alla produzione di fasce di battistrada, il metodo comprendendo almeno una fase di impasto, nella quale vengono miscelati tra loro almeno una base polimerica a catena reticolabile, una carica rinforzante comprendente silice ed un agente legante silanico; ed una fase finale di miscelazione, in cui vengono aggiunti degli agenti vulcanizzanti; ed essendo caratterizzato dal fatto che, nella detta fase finale, viene, inoltre, aggiunto un ingrediente glicolico scelto nel gruppo costituito da etilenglicole, di-

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

etilenglicole e poli-etilenglicole.

Preferibilmente, nel metodo sopra definito, l'ingrediente glicolico aggiunto costituisce dal 1% al 6% in peso della quantità totale di silice.

In particolare, preferibilmente, l'ingrediente glicolico aggiunto costituisce dal 2% al 3% in peso della quantità totale di silice.

Nel metodo sopra definito, l'ingrediente aggiunto nella detta fase finale è, preferibilmente, etilenglicole.

E' stato sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che, utilizzando la n,n-dimetil-n-ottadecilammina unitamente all'etilenglicole, si ottiene sia una maggiore efficienza degli acceleranti di vulcanizzazione, sia un migliore effetto di dispersione della silice nella mescola ottenuta.

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

Pertanto, il metodo sopra definito prevede, preferibilmente, l'ulteriore aggiunta di n,n-dimetil-n-ottadecilammina, la quale viene preferibilmente aggiunta nella detta fase di impasto e costituisce, preferibilmente, dal 2% al 5% in peso della quantità totale di silice.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione risulteranno dalla descrizione che segue di alcuni esempi non limitativi di preparazione di mescole

di gomma vulcanizzabile contenenti silice.

ESEMPI

Nel seguito vengono descritte e confrontate quattro mescole (A-D), delle quali le mescole A, B e C sono state ottenute secondo due preferite forme di realizzazione dell'invenzione, mentre la mescola D è stata ottenuta secondo l'arte nota.

La preparazione delle mescole riportate qui 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, compresa la n,n-dimetil-n-ottadecilammina quando specificato, ad eccezione degli agenti di vulcanizzazione; ed una seconda fase in cui sono stati aggiunti gli agenti di vulcanizzazione compreso l'etilenglicole.

La prima fase può essere composta da due o più sotto-fasi e viene eseguita ad una temperatura compresa tra 120 e 170 °C per un tempo di mescolamento compreso tra 2 e 5 minuti, mentre la seconda fase viene eseguita 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

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

tempo di 15 minuti.

Le caratteristiche degli ingredienti usati negli esempi che seguono sono le seguenti:

SBR = copolimero stirene-butadiene del tipo VSL5025-1 HM (BUNA)

BR = polibutadiene del tipo CB10 (BUNA)

Silice = tipo ULTRASIL VN3 (DEGUSSA)

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

Agente legante silanico = tipo Si 69 (DEGUSSA)

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

Acido stearico = tipo INDUSTRENE R (UNICHEMA)

Olio = tipo ESAR 90DEN (AGIP PETROLI)

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

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

Accelerante = tipo TBBS (FLEXIS).

Antiossidante = tipo SANTOFLEX 6PPD (FLEXIS)

Etilenglicole = (CARLO ERBA)

N,N-dimetil-N-ottadecilammina = tipo DM80KB (KAO)

* * *

Esempio 1 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile A -

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

Secondo le metodologie note e sopra riportate è stata preparata una mescola A comprendente l'etilenglicole secondo l'invenzione.

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

TABELLA I

SBR	96,25*
BR	30,00*
SILICE	70,00
NERO DI CARBONIO	10,00
AGENTE LEGANTE SILANICO	7,00
OLIO	6,75
ACIDO STEARICO	2,00
OSSIDO DI ZINCO	2,50
ANTIOSSIDANTE	3,00
CERA	1,50
ZOLFO	1,75
ACELERANTE	1,80
N,N-DIMETIL-N-OTTADECILAMMINA	0,00
ETILENGLICOLE	3,00

* phr del polimero addizionato ad olio

Iscrizione Albo nr 294/BM

* * *

Esempio 2 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile B -

Secondo le metodologie note e sopra riportate è stata preparata una mescola B comprendente, oltre all'etilenglicole, anche n,n-dimetil-n-ottadecilammina.

La composizione della mescola B è del tutto uguale a quella della mescola A con la sola differenza di comprendere 3,50 phr di n,n-dimetil-n-ottadecilammina.

* * *

Esempio 3 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile C -

Secondo le metodologie note e sopra riportate è stata preparata una mescola C comprendente sia l'etilenglicole, sia la n,n-dimetil-n-ottadecilammina.

La composizione della mescola C è del tutto uguale a quella della mescola A con la sola differenza di comprendere 3,50 phr di n,n-dimetil-n-ottadecilammina e 2 phr di etilenglicole.

* * *

Esempio 4 - Confronto - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile D -

Secondo le metodologie note e sopra riportate è stata preparata una mescola D, la quale, secondo l'arte nota, non comprende né l'etilenglicole, né la n,n-

(iscrizione Albo nr 294/BM)

dimetil-n-ottadecilammina.

La composizione della mescola D è del tutto uguale a quella della mescola A con la sola differenza di non comprendere l'etilenglicole.

* * *

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 6 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.

I parametri considerati sono stati i seguenti:

- **la Scottabilità Mooney a 130°C**, espressa in minuti, è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646;

- **la viscosità (ML1'+4' a 130°C)** è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646;

- **la dispersione della silice** è stata valutata in base al coefficiente Payne come descritto in " RUBBER CHEM. TECHNOL." (1971) di Payne e Whittaker; l'effetto Payne è la differenza tra il modulo elastico (E') al 5% e il modulo elastico (E')al 0.3%. I moduli elastici anche se non riportati sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D5992;

JORIO Paolo (Iscrizione Albo nr 294/BM)

- **i valori reometrici (Tmin , Tmax, t'10, t'50, t'90)** sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D2084;

- **i valori in % di resistenza all'abrasione** sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D5963-97A;

- **la tenuta sul bagnato** viene valutata in base ai valori del British Pendolum (tecnica nota nel settore della produzione di pneumatici); e

- **i valori di proprietà fisiche (allungamento a rottura EB%, tensione a rottura TB, valori di modulo M50% / M100% / M200% / M300% / M400%)** sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D412C.

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

TABELLA V

MESCOLA	A	B	C	D (confronto)
SCOTTABILITA' MOONEY	9,92	8,48	12,00	15,35
ML1'+4' a 130°C	55	40	44	55
TB (MPa)	18,20	20,30	20,40	18,70
EB(%) (MPa)	465	463	577	496
M50% (MPa)	1,56	1,32	1,26	1,45
M100% (MPa)	2,68	2,30	2,15	2,45
M200% (MPa)	5,79	5,02	4,62	5,32
M300% (MPa)	9,80	9,10	8,20	9,05
M400% (MPa)	14,63	13,20	12,10	13,63
Coefficiente PAYNE (%)	65.6	60.7	61.5	66.8
Tmin (dNm)	3,29	2,35	2,32	3,48
Tmax (dNm)	17,72	17,40	17,00	18,66
t'10 (min)	1,81	1,10	2,05	3,03
t'50 (min)	2,80	1,52	3,05	4,19
t'90 (min)	7,32	6,00	6,50	9,08
BRITISH PENDOLUM	100	100	100	100
ABRASIONE	100	100	100	100

Come è possibile rilevare dalla tabella V sopra

riportata, le mescole realizzate in accordo con il metodo dell'invenzione presentano, in riferimento all'esempio di confronto ed a parità di quantità di acceleranti, tempi di vulcanizzazione più bassi; il che dimostra una maggiore efficienza degli acceleranti dovuta all'utilizzo dell'etilenglicole e della n,n-dimetil-n-ottadecilammina. In particolare, un confronto tra le mescole ottenute mediante il metodo dell'invenzione evidenzia come, a parità di quantità di etilenglicole, la presenza nella mescola della n,n-dimetil-n-ottadecilammina determini un miglioramento sia nella efficienza degli acceleranti di vulcanizzazione, evidenziabile dai valori più bassi di t'10 e t'90, sia nella dispersione della silice evidenziabile dai valori più bassi della viscosità Mooney e del coefficiente Payne.

I rimanenti parametri riportati dalla Tabella V, se pur particolarmente significativi, non vengono commentati in quanto non presentano variazioni sostanziali rispetto agli esempi di confronto.

IORIO Paolo (Iscrizione Albo nr 294/BM)

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

1.- Metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice finalizzate alla produzione di fasce di battistrada, il metodo comprendendo almeno una fase di impasto, nella quale vengono miscelati tra loro almeno una base polimerica a catena reticolabile, una carica rinforzante comprendente silice ed un agente legante silanico; ed una fase finale di miscelazione, in cui vengono aggiunti alla mescola degli agenti vulcanizzanti; ed essendo caratterizzato dal fatto che, nella detta fase finale, viene, inoltre, aggiunto un ingrediente glicolico scelto nel gruppo costituito da etilenglicole, di-etilenglicole e poli-etilenglicole.

2.- Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'ingrediente glicolico aggiunto costituisce dal 1% al 6% in peso della quantità totale di silice.

3.- Metodo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che l'ingrediente glicolico aggiunto costituisce dal 2% al 3% in peso della quantità totale di silice.

4.- Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'ingrediente aggiunto nella detta fase finale è

ORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

etilenglicole.

5.- Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che viene ulteriormente aggiunta della n,n-dimetil-n-ottadecilammina.

6.- Metodo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che la n,n-dimetil-n-ottadecilammina viene aggiunta nella detta fase di impasto.

7.- Metodo secondo la rivendicazione 5 o 6, caratterizzato dal fatto che la n,n-dimetil-n-ottadecilammina aggiunta costituisce dal 2% al 5% in peso della quantità totale di silice.

8.- Mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce di battistrada, caratterizzata dal fatto di essere ottenuta mediante un metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

9.- Fascia battistrada, caratterizzata dal fatto di essere ottenuta mediante una mescola secondo la rivendicazione 8.

10.- Pneumatico per veicoli stradali, caratterizzato dal fatto di comprendere una fascia battistrada secondo la rivendicazione 9.

11.- Pneumatico secondo la rivendicazione 10, in

ORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

cui il pneumatico stesso è un pneumatico per veicoli stradali per passeggeri.

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

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BMI

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BMI