



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000087513
Data Deposito	23/12/2015
Data Pubblicazione	23/06/2017

Classifiche IPC

Titolo

Pneumatico per ruote di veicoli

DESCRIZIONE

Della Domanda di Brevetto per Invenzione Industriale dal Titolo:

"Pneumatico per ruote di veicoli"

a nome : PIRELLI TYRE S.p.A.

Inventori : Luca Castellani, Thomas Hanel, Luca Zoia, Marco Orlandi,
Davide Barana

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda uno pneumatico per ruote di veicoli. Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad uno pneumatico comprendente almeno un elemento strutturale ottenuto mediante reticolazione di una composizione elastomerica reticolabile comprendente una predisposizione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice.

ARTE NOTA

Pneumatici per ruote di veicoli comprendenti lignina sono descritti nelle domande di brevetto US2010/0204368, WO2009/145784, JP2008/308615, JP2010/242023, JP2010/248282, JP2014/129509, CN102718995, CN103756060 e nei brevetti GB723751, GB836393, US2610954, US2802815, US2906718, US3079360, US3163614, US3282871, US3296158, US3312643, US3364158, US3817974, US3984362, e US3991022.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Nell'industria della gomma, in particolare nella produzione di pneumatici, è tipico l'utilizzo di composizioni elastomeriche in cui cariche di rinforzo sono state incorporate nella base polimerica elastomerica, per migliorare le caratteristiche dei prodotti reticolati ottenuti, in particolare proprietà meccaniche.

Grazie alla sua efficienza di rinforzo elevata, il nero di carbonio è una carica di rinforzo particolarmente utilizzata. Il nero di carbonio rappresenta tuttavia una materia prima non rinnovabile, derivando principalmente da processi di combustione parziale di combustibili fossili, prevalentemente

nafta, gas metano, ed altri idrocarburi. Inoltre, il nero di carbonio può essere oggetto di preoccupazione dal punto di vista ambientale poiché costituisce un potenziale agente inquinante se non correttamente smaltito. La sostituzione o riduzione dell'impiego del nero di carbonio rappresenta quindi un obiettivo non solo di interesse per i produttori di pneumatici, ma di interesse comune per la collettività.

Oltre al nero di carbonio, nelle mescole di pneumatico sono utilizzate altre materie prime provenienti da fonti non rinnovabili, fra questi, in particolare, gli antiossidanti.

La Richiedente ha percepito l'esigenza di fornire pneumatici e loro componenti maggiormente eco-sostenibili ed eco-compatibili, ad esempio, mediante la riduzione o la sostituzione di materie prime provenienti da petrolio con materie prime prodotte da fonti rinnovabili con l'obiettivo di mantenere e possibilmente migliorare, le prestazioni dello pneumatico.

Tra i biopolimeri più abbondanti da fonte rinnovabile per applicazione in pneumatici si possono citare come esempio l'amido, la cellulosa, la lignina, e l'emicellulosa. In passato, sono stati fatti diversi tentativi per poter utilizzare come agenti di rinforzo alcuni di questi materiali, che presentano anche un peso specifico minore rispetto alle cariche rinforzanti tradizionali. La lignina, ad esempio, è stata utilizzata, tal quale o modificata in vari modi, come carica rinforzante in mescole di pneumatici, con risultati modesti.

La lignina è un complesso polimero organico avente una struttura polimerica tridimensionale costituita da unità fenilpropaniche, e appartenente alla classe dei cosiddetti composti fenilpropanoidi.

Le lignine presentano composizioni e pesi molecolari molto diversi tra loro sia in funzione della biomassa scelta che del processo con cui si ottengono. La composizione varia in termini sia di gruppi funzionali, principalmente di tipo fenolico che ossidrilici e carbossilici, sia in termini di peso molecolare. Nessuna precisa indicazione sulla composizione delle lignine provate viene riportata nell'arte nota citata precedentemente.

La Richiedente ha fronteggiato anche il problema dell'invecchiamento delle composizioni elastomeriche vulcanizzate basate su elastomeri dienici. Tale invecchiamento è legato ai fenomeni termo-ossidativi che si sviluppano

durante l'utilizzo degli pneumatici dalla combinazione di calore, ossigeno, e sforzi meccanici, e può comportare un aumento dell'irrigidimento delle composizioni elastomeriche, con una conseguente riduzione della resistenza meccanica e aumento della probabilità di formazione e propagazione di cricche.

La Richiedente ha osservato che l'azione ossidativa è più intensa con l'aumentare della temperatura, e che composizioni elastomeriche vulcanizzate realizzate con mescole particolarmente isteretiche (mescole che presentano una notevole dissipazione di energia sotto forma di calore), quando sottoposte a sollecitazioni dinamiche prolungate, subiscono processi di degradazione più veloci.

Pertanto, quando un prodotto realizzato con tali composizioni elastomeriche vulcanizzate è sottoposto all'azione di sollecitazioni statiche e dinamiche prolungate ed è esposto alle condizioni ambientali è possibile vedere apparire sulla sua superficie screpolature più o meno marcate.

Per minimizzare questi effetti, sono normalmente incorporati nelle composizioni elastomeriche dei composti antiossidanti. Composti antiossidanti di uso comune sono per esempio 1,2-diidro-2,2,4-trimetilchinolina (TMQ), N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina (DMBPPD), N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiammina (IPPD) e N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-fenilendiammina (6PPD), tutte materie prime sintetiche derivanti da fonte non rinnovabile.

I suddetti composti antiossidanti a base di fenilendiammina hanno la tendenza a migrare per esplicare il loro effetto antiozonante superficiale, ma tendono anche ad essere volatili alle temperature tipiche di lavorazione della mescola e di vulcanizzazione, e perciò occorre aggiungerli in eccesso alla mescola, per garantirne un residuo finale sufficiente ad impartire protezione.

Un ulteriore difetto, generalmente poco gradito all'utilizzatore finale dello pneumatico, è connesso alla migrazione superficiale dei suddetti antiossidanti che può provocare la formazione di macchie giallastre o marroni sulla superficie di un componente, causando un deterioramento dell'aspetto dello pneumatico.

Infine, la Richiedente ha anche considerato la necessità di avere mescole

con una elevata resistenza alla lacerazione, particolarmente importante per garantire durata dello pneumatico, in particolare del battistrada e del fianco, ed ha osservato che tale proprietà è direttamente in relazione con valori più elevati delle proprietà meccaniche a rottura e dell'energia a rottura.

La Richiedente ha ora trovato che è possibile ottenere composizioni elastomeriche reticolabili caricate con minori quantità di nero di carbonio, ed anche con minori quantità di composti antiossidanti, migliorando al contempo le caratteristiche meccaniche e la resistenza ai processi di degradazione termo-ossidativi, aggiungendo a dette composizioni una opportuna predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice.

La Richiedente ha trovato che il miglioramento delle caratteristiche meccaniche delle composizioni elastomeriche suddette, le rendeva particolarmente adatte per la realizzazione di composizioni elastomeriche per inserti di fianco (utilizzati per la realizzazione di pneumatici autoportanti in grado di supportare il peso del veicolo in condizioni di parziale o totale perdita di pressione) e di tutti quegli elementi di pneumatico nei quali da un lato si vuole ridurre l'aumento dell'irrigidimento dovuto all'invecchiamento della composizione elastomerica con cui è realizzato, che porta ad una riduzione della resistenza alla formazione di cricche per flessione, e dall'altro lato si desidera maggiore resistenza meccanica a rottura iniziale senza penalizzare significativamente il rinforzo, ed al contempo minori perdite dissipative di energia che contribuiscono ad aumentare i consumi di carburante e ad accelerare processi degradativi termo-ossidativi. Esempi di tali elementi di pneumatico sono strutture di cintura, fianco, fascia battistrada, e/o in generale strati di materiale elastomerico radialmente interni rispetto a detta fascia battistrada, strutture di tallone, in particolare il riempimento di tallone, che costituisce un elemento di transizione tra gli elementi di ancoraggio ed il fianco dello pneumatico.

In particolare, la Richiedente ha trovato che si ottengono numerosi vantaggi utilizzando predispersioni tali da fornire alla composizione elastomerica una controllata quantità di lignina avente una sostanziale concentrazione di gruppi fenolici.

Pertanto, in un primo aspetto, la presente invenzione si riferisce ad uno pneumatico per ruote di veicoli comprendente almeno un elemento strutturale comprendente un materiale elastomerico reticolato ottenuto mediante reticolazione di una composizione elastomerica reticolabile comprendente una predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice,

dove detta lignina ha una concentrazione di gruppi fenolici superiore a 2 mmoli per grammo di lignina, e

dove detta predispersione comprende una quantità di detta lignina tale da fornire in detta composizione elastomerica reticolabile una concentrazione di lignina uguale o inferiore a circa a 25 phr.

Preferibilmente, detta predispersione comprende una quantità di detta lignina tale da fornire in detta composizione elastomerica reticolabile una concentrazione di lignina uguale o superiore a circa 2,5 phr.

In particolare, detto pneumatico comprende almeno una struttura di carcassa avente bordi laterali opposti associati a rispettive strutture anulari di rinforzo, una struttura di cintura applicata in una posizione radialmente esterna rispetto a detta struttura di carcassa, una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa, ed una coppia di fianchi applicati lateralmente sui lati opposti rispetto a detta struttura di carcassa.

Vantaggiosamente, detto elemento strutturale è scelto nel gruppo che consiste di inserto del fianco, strutture di cintura, fianco, fascia battistrada, strati di materiale elastomerico radialmente interni rispetto a detta fascia battistrada, ad esempio sottostrato e mini-fianco, e strutture di tallone.

In un secondo aspetto, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento di preparazione di una predispersione di gomma naturale e lignina, detto procedimento comprendente: (a) aggiungere la lignina ad un lattice di gomma naturale, (b) provocare la co-precipitazione (coagulazione) della predispersione di gomma naturale e lignina dalla miscela risultante dalla fase (a), e (c) separare la predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta dalla fase (b) da un surnatante residuo.

Vantaggiosamente, la predispersione di gomma naturale e lignina viene

ottenuta aggiungendo la quantità opportuna di lignina al lattice di gomma naturale prima della coagulazione, e quindi provocando la co-precipitazione (coagulazione) della miscela risultante, separando quindi la predispersione di gomma naturale e lignina dal surnatante acquoso.

Preferibilmente, la lignina viene solubilizzata in una soluzione alcalina prima dell'aggiunta al lattice di gomma naturale.

In particolare, la soluzione alcalina comprende una soluzione acquosa di una base, preferibilmente scelta nel gruppo che comprende idrossidi di metalli alcalini, come per esempio, sodio idrossido (NaOH) o potassio idrossido (KOH), e ammoniaca (NH₃), in concentrazione compresa tra 0,01M e 1M, preferibilmente tra 0,1M e 0,5M. Le condizioni basiche della soluzione assicurano la deprotonazione dei gruppi acidi della lignina (fenoli e acidi carbossilici), e le cariche negative rendono le macromolecole della lignina solubili e stabili in soluzione acquosa. L'aggiunta della lignina alla soluzione basica viene preferibilmente condotta sotto agitazione ed a temperatura ambiente fino a completa solubilizzazione.

Vantaggiosamente, il lattice di gomma naturale può avere un residuo solido compreso tra il 20% ed il 70% in peso rispetto al peso complessivo del lattice, preferibilmente tra il 30% ed il 60% in peso.

L'aggiunta della lignina al lattice viene preferibilmente condotta lentamente e sotto agitazione, ed a temperatura ambiente, in un tempo variabile, preferibilmente compreso tra 5 e 15 minuti, e la miscela risultante viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per un tempo variabile, preferibilmente compreso tra 1 e 2 ore.

La co-precipitazione (coagulazione) dalla miscela risultante avviene per aggiunta di una soluzione acida.

In particolare, la soluzione acida comprende una soluzione acquosa di un acido, preferibilmente scelto nel gruppo che comprende acidi inorganici, come per esempio acido cloridrico o solforico, e acidi organici, come per esempio acido acetico, in concentrazione compresa tra 0,1M e 2M, preferibilmente tra 0,5M e 1,5M.

Vantaggiosamente, la lignina utilizzata per gli scopi della presente invenzione ha una concentrazione di gruppi fenolici superiore a 2,5 mmoli

per grammo di lignina, e più preferibilmente superiore a 3 mmoli per grammo di lignina.

Preferibilmente, la lignina utilizzata per gli scopi della presente invenzione ha una concentrazione di gruppi fenolici inferiore a 6 mmoli per grammo di lignina, e più preferibilmente inferiore a 5 mmoli per grammo di lignina.

Vantaggiosamente, la lignina utilizzata per gli scopi della presente invenzione ha un peso molecolare medio numerale (Mn) uguale o superiore a 1.000 g/mole, più preferibilmente uguale o superiore a 2.000 gr/mole, e ancora più preferibilmente uguale o superiore a 3.000 gr/mole.

Preferibilmente, la lignina utilizzata per gli scopi della presente invenzione ha un peso molecolare medio numerale (Mn) uguale o inferiore a 10.000 g/mole, più preferibilmente uguale o inferiore a 8.000 gr/mole, e ancora più preferibilmente uguale o inferiore a 5.000 gr/mole.

La lignina utilizzata per gli scopi della presente invenzione può essere una lignina disponibile commercialmente, come per esempio, lignina Soda Grass (Protobind® 1000 commercializzata dalla Green Value SA, Svizzera), lignina Softwood Kraft (Oxifenol® commercializzata dalla i-Green srl, Italia), e lignina Hardwood Kraft.

Vantaggiosamente, la predispersione di gomma naturale e lignina comprende una quantità di lignina tale da fornire nella composizione elastomerica reticolabile, in cui viene usata tale predispersione, una concentrazione di lignina compresa tra 5 e 20 phr, e più preferibilmente compresa tra 6 e 15 phr.

Secondo una forma di realizzazione preferita, detta composizione elastomerica comprende almeno 10 phr, preferibilmente almeno 30 phr, e più preferibilmente almeno 40 phr, di detta predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice.

Inoltre, un terzo aspetto della presente invenzione riguarda un procedimento di produzione di una composizione elastomerica reticolabile comprendente:

- alimentare almeno un apparato di mescolazione con almeno i seguenti componenti di una composizione elastomerica reticolabile: almeno un polimero elastomerico, almeno una predispersione di

gomma naturale e lignina ottenuta come descritto in precedenza, almeno una carica di rinforzo, ed almeno un agente vulcanizzante,

- mescolare e disperdere detti componenti in modo da ottenere detta composizione elastomerica reticolabile, e
- scaricare detta composizione elastomerica reticolabile da detto apparato di mescolazione.

Preferibilmente, la composizione elastomerica reticolabile utilizzata per gli scopi della presente invenzione comprende la predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice, e almeno un polimero elastomerico dienico.

Secondo una forma di realizzazione preferita, il polimero elastomerico dienico che può essere usato nella presente invenzione può essere scelto da quelli comunemente usati in materiali elastomerici reticolabili con zolfo, che sono particolarmente adatti per produrre pneumatici, vale a dire da polimeri o copolimeri elastomerici con una catena insatura aventi una temperatura di transizione vetrosa (T_g) generalmente inferiore a 20°C , preferibilmente compresa nell'intervallo da 0°C a -110°C . Questi polimeri o copolimeri possono essere di origine naturale o possono essere ottenuti mediante polimerizzazione in soluzione, polimerizzazione in emulsione o polimerizzazione in fase gassosa di una o più diolefine coniugate, eventualmente miscelate con almeno un comonomero scelto fra monovinilareni e/o comonomeri polari.

Le diolefine coniugate contengono generalmente da 4 a 12, preferibilmente da 4 a 8 atomi carbonio e possono essere scelte, ad esempio dal gruppo comprendente: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 3-butil-1,3-ottadiene, 2-fenil-1,3-butadiene o loro miscele. 1,3-butadiene ed isoprene sono particolarmente preferiti.

Monovinilareni, che possono essere eventualmente usati come comonomeri, contengono generalmente da 8 a 20, preferibilmente da 8 a 12 atomi carbonio e possono essere scelti, ad esempio, da: stirene; 1-vinilnaftalene; 2-vinilnaftalene; vari derivati alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici o arilalchilici di stirene come, ad esempio, α -metilstirene, 3-

metilstirene, 4-propilstirene, 4-cicloesilstirene, 4-dodecilstirene, 2-etil-4-benzilstirene, 4-p-tolilstirene, 4-(4-fenilbutil)stirene, o loro miscele. Stirene è particolarmente preferito.

Comonomeri polari, che possono eventualmente essere usati, possono essere scelti, ad esempio da: vinilpiridina, vinilchinolina, esteri dell'acido acrilico e dell'acido alchilacrilico, nitrili, o loro miscele, come, ad esempio, acrilato di metile, acrilato di etile, metacrilato di metile, metacrilato di etile, acrilonitrile o loro miscele.

Preferibilmente, il polimero elastomerico dienico che può essere usato nella presente invenzione può essere scelto, ad esempio, da: cis-1,4-poliisoprene (naturale o sintetico, preferibilmente gomma naturale), 3,4-poliisoprene, polibutadiene (in particolare polibutadiene con un elevato contenuto di 1,4-cis), copolimeri di isoprene/isobutene eventualmente alogenati, copolimeri di 1,3-butadiene/acrilonitrile, copolimeri di stirene/1,3-butadiene, copolimeri di stirene/isoprene/1,3-butadiene, copolimeri di stirene/1,3-butadiene/acrilonitrile, o loro miscele.

La suddetta composizione elastomerica può eventualmente comprendere almeno un polimero elastomerico di una o più monoolefine con un comonomero olefinico o loro derivati. Le monoolefine possono essere scelte da: etilene e α -olefine generalmente contenenti da 3 a 12 atomi carbonio, come, ad esempio, propilene, 1-butene, 1-pentene, 1-esene, 1-ottene o loro miscele. Sono preferiti i seguenti: copolimeri fra etilene ed una α -olefina, eventualmente con un diene; omopolimeri di isobutene o loro copolimeri con piccole quantità di un diene, che sono eventualmente almeno in parte alogenati. Il diene eventualmente presente, contiene in genere da 4 a 20 atomi carbonio ed è preferibilmente scelto da: 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-esadiene, 1,4-cicloesadiene, 5-etilidene-2-norbornene, 5-metilene-2-norbornene, vinilnorbornene o loro miscele. Fra di essi, sono particolarmente preferiti i seguenti: copolimeri di etilene/propilene (EPR) o copolimeri di etilene/propilene/diene (EPDM); poliisobutene; gomme butiliche; gomme alobutiliche, in particolare gomme clorobutiliche o bromobutiliche; o loro miscele.

Può anche essere usato un polimero elastomerico dienico o un polimero

elastomerico funzionalizzato mediante reazione con agenti terminanti o agenti di accoppiamento adatti. In particolare, i polimeri elastomerici dienici ottenuti mediante polimerizzazione anionica in presenza di un iniziatore organometallico (in particolare un iniziatore organolitio) possono essere funzionalizzati facendo reagire i gruppi organometallici residui derivati dall'iniziatore con agenti terminanti o agenti di accoppiamento adatti come, ad esempio, immine, carbodiimmidi, alogenuri di alchil stagno, benzofenoni sostituiti, alcossisilani o arilossisilani.

Secondo una forma di realizzazione preferita, detta composizione elastomerica comprende inoltre una carica di rinforzo di nero di carbonio.

Secondo una forma di realizzazione preferita, la carica di rinforzo di nero di carbonio che può essere usata nella presente invenzione può essere scelta tra quelle aventi un'area superficiale non inferiore a 20 m²/g (determinata da STSA - statistical thickness surface area secondo ISO 18852:2005).

Secondo una forma di realizzazione preferita, la carica di rinforzo di nero di carbonio è presente nella composizione elastomerica in una quantità superiore a circa 15 phr, preferibilmente superiore a circa 20 phr. Preferibilmente, la carica di rinforzo di nero di carbonio è presente nella composizione elastomerica in una quantità inferiore a circa 60 phr, preferibilmente inferiore a circa 50 phr.

Almeno una carica di rinforzo addizionale può vantaggiosamente essere aggiunta alla composizione elastomerica sopra riportata, in una quantità generalmente compresa fra 1 phr e 70 phr, preferibilmente fra circa 10 phr e circa 60 phr. La carica di rinforzo può essere scelta da quelle comunemente usate per prodotti reticolati, in particolare per pneumatici, come ad esempio, silice, allumina, alluminosilicati, carbonato di calcio, caolino o loro miscele.

La silice che può essere usata nella presente invenzione può generalmente essere una silice pirogenica o, preferibilmente una silice precipitata, con un'area superficiale BET (misurata secondo lo Standard ISO 5794/1) compresa fra circa 50 m²/g e circa 500 m²/g, preferibilmente fra circa 70 m²/g e circa 200 m²/g.

Vantaggiosamente, detta composizione elastomerica reticolabile

comprende un agente vulcanizzante.

La composizione elastomerica reticolabile può essere vulcanizzata secondo le tecniche note, in particolare con sistemi di vulcanizzazione a base di zolfo comunemente usati per polimeri elastomerici dienici. A questo scopo, nei materiali, dopo uno o più stadi di trattamento termomeccanico, un agente vulcanizzante a base di zolfo è incorporato unitamente ad acceleratori di vulcanizzazione. Nella fase di trattamento finale, la temperatura viene generalmente mantenuta inferiore a 120°C e preferibilmente inferiore a 100°C, in modo da evitare qualsiasi fenomeno di pre-reticolazione indesiderato.

Preferibilmente, detto agente vulcanizzante comprende sistemi di vulcanizzazione a base di zolfo comprendenti zolfo o molecole contenenti zolfo (donatori di zolfo) unitamente ad acceleratori e/o attivatori di vulcanizzazione noti nell'arte.

Gli attivatori che sono particolarmente efficaci sono composti di zinco ed in particolare ZnO, ZnCO₃, sali di zinco di acidi grassi saturi o insaturi contenenti da 8 a 18 atomi carbonio, come, ad esempio, stearato di zinco, che sono preferibilmente formati *in situ* nella composizione elastomerica da ZnO e acido grasso, o loro miscele.

Gli acceleratori che sono comunemente usati possono essere scelti da: ditiocarbammati, guanidina, tiourea, tiazoli, sulfenammidi, tiurami, ammine, xantati o loro miscele.

Secondo una forma di realizzazione preferita, detta composizione elastomerica reticolabile comprende una quantità di agente vulcanizzante uguale o superiore a circa 1 phr, preferibilmente uguale o superiore a circa 2 phr.

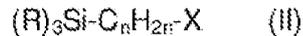
Preferibilmente, la quantità di agente vulcanizzante è inferiore o uguale a circa 7,5 phr, preferibilmente inferiore o uguale a circa 7.

Vantaggiosamente la quantità di zolfo è compresa tra circa 2 phr e circa 6,5 phr.

Secondo una forma di realizzazione preferita, detta composizione elastomerica comprende un agente di accoppiamento silano in grado di interagire con la silice eventualmente presente come carica di rinforzo e/o i

silicati e di legarli al polimero elastomerico dienico durante la vulcanizzazione.

Secondo una forma di realizzazione preferita, l'agente di accoppiamento silano che può essere usato nella presente invenzione, può essere scelto da quelli aventi almeno un gruppo di silano idrolizzabile, che può essere identificato, ad esempio, dalla seguente formula generale (II):



dove i gruppi R, che possono essere identici o differenti, sono scelti da: gruppi alchilici, alcossi o arilossi o da atomi alogeno, a condizione che almeno uno dei gruppi R sia un gruppo alcossi o arilossi; n è un intero fra 1 e 6 incluso; X è un gruppo scelto da: nitroso, mercapto, ammino, epossido, vinile, imide, cloro, $-(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R)_3$ o $-S-COR$, dove m e n sono numeri interi fra 1 e 6 incluso e i gruppi R sono definiti come sopra.

Fra gli agenti di accoppiamento silano, quelli particolarmente preferiti sono tetrasolfuro di bis(3-trietossisililpropile) e disolfuro di bis(3-trietossisililpropile). Detti agenti di accoppiamento possono essere usati come tali oppure come una miscela adatta con una carica inerte (ad esempio nero di carbonio) in modo da facilitare la loro incorporazione nella composizione elastomerica.

Secondo una forma di realizzazione preferita, detto agente di accoppiamento silano è presente nella composizione elastomerica in una quantità compresa fra 0,01 phr e circa 10 phr, preferibilmente fra circa 0,5 phr e circa 5 phr.

Detta composizione elastomerica può comprendere altri additivi comunemente usati, scelti sulla base della specifica applicazione alla quale è destinata la composizione. Ad esempio, a detti materiali possono essere aggiunti: antiossidanti, agenti anti-invecchiamento, plastificanti, adesivi, agenti anti-ozono, resine modificanti, o loro miscele.

In particolare, allo scopo di migliorare la lavorabilità, a detta composizione elastomerica può essere aggiunto un plastificante generalmente scelto da oli minerali, oli vegetali, oli sintetici o loro miscele, come, ad esempio, olio aromatico, olio naftenico, ftalati, olio di soia o loro miscele. La quantità di plastificante è generalmente compresa fra 0 phr e circa 70 phr, preferibilmente fra circa 5 phr e circa 30 phr.

La composizione elastomerica può essere preparata miscelando fra loro i componenti polimerici con la carica di rinforzo e con gli altri additivi eventualmente presenti secondo le tecniche note nel settore. La miscelazione può essere eseguita, ad esempio, usando un mescolatore aperto del tipo "open-mill" oppure un mescolatore interno del tipo con rotori tangenziali (Banbury®) o con rotori compenetranti (Intermix™), o in mescolatori continui del tipo Ko-Kneader™ o del tipo a viti gemelle o multivite.

DISEGNI

La descrizione verrà esposta qui di seguito con riferimento agli uniti disegni, forniti a solo scopo indicativo e, pertanto, non limitativo, nei quali:

- la figura 1 illustra in semisezione trasversale uno pneumatico per ruote di autoveicoli secondo una prima forma di realizzazione della presente invenzione, e
- la figura 2 illustra in semisezione trasversale uno pneumatico per ruote di autoveicoli secondo una seconda forma di realizzazione della presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Nelle Figure 1 e 2, "a" indica una direzione assiale e "r" indica una direzione radiale. Per semplicità, le Figure 1 e 2 mostrano solo una porzione dello pneumatico, la restante porzione non rappresentata essendo identica e disposta simmetricamente rispetto alla direzione radiale "r".

Con riferimento alla Figura 1, lo pneumatico 100 per ruote di autoveicoli comprende almeno una struttura di carcassa, comprendente almeno uno strato di carcassa 101 presentante lembi terminali rispettivamente opposti impegnati a rispettive strutture anulari di ancoraggio 102, denominate cerchietti, eventualmente associate ad un riempimento di tallone 104. La zona dello pneumatico comprendente il cerchiello 102 ed il riempimento 104 forma una struttura anulare di rinforzo 103, il cosiddetto tallone, destinato all'ancoraggio dello pneumatico su un corrispondente cerchio di montaggio, non illustrato.

La struttura anulare di rinforzo 103, ed in particolare il riempimento tallone 104, sono vantaggiosamente realizzati con la composizione elastomerica

comprendente la predispersione di gomma naturale e lignina precedentemente descritta, perché tali elementi sono particolarmente soggetti a sollecitazioni meccaniche in condizioni d'uso durante il rotolamento dello pneumatico, in quanto direttamente a contatto con il cerchione della ruota, e devono essere limitati i fenomeni di invecchiamento che portano ad un irrigidimento della composizione elastomerica.

La struttura di carcassa è solitamente di tipo radiale, ossia gli elementi di rinforzo dell'almeno uno strato di carcassa 101 si trovano su piani comprendenti l'asse di rotazione dello pneumatico e sostanzialmente perpendicolari al piano equatoriale dello pneumatico. Detti elementi di rinforzo sono generalmente costituiti da cordicelle tessili, per esempio rayon, nylon, poliestere (per esempio polietilene naftalato (PEN)). Ciascuna struttura anulare di rinforzo è associata alla struttura di carcassa mediante ripiegamento all'indietro dei bordi laterali opposti dell'almeno uno strato di carcassa 101 attorno alla struttura anulare di ancoraggio 102 in modo da formare i cosiddetti risvolti della carcassa 101a come illustrato nella Figura 1.

In una forma realizzativa, l'accoppiamento tra struttura di carcassa e struttura anulare di rinforzo può essere fornito mediante un secondo strato di carcassa (non rappresentato nella Figura 1) applicato in una posizione assialmente esterna rispetto al primo strato di carcassa.

Una striscia antiabrasiva 105 è disposta in una posizione esterna di ciascuna struttura anulare di rinforzo 103. Preferibilmente ciascuna striscia antiabrasiva 105 è disposta almeno in posizione assialmente esterna alla struttura anulare di rinforzo 103 estendendosi almeno tra il fianco 108 e la porzione radialmente inferiore alla struttura anulare di rinforzo 103.

Preferibilmente la striscia antiabrasiva 105 è disposta in modo da avvolgere la struttura anulare di rinforzo 103 lungo le zone assialmente interna ed esterna e radialmente inferiore della struttura anulare di rinforzo 103 in modo da interpersi tra quest'ultima ed il cerchio della ruota quando lo pneumatico 100 è montato sul cerchio.

Alla struttura di carcassa è associata una struttura di cintura 106 comprendente uno o più strati di cintura 106a, 106b collocati in sovrapposizione radiale l'uno rispetto all'altro e rispetto allo strato di

carcassa, aventi cordicelle di rinforzo tipicamente metalliche. Tali cordicelle di rinforzo possono avere orientamento incrociato rispetto ad una direzione di sviluppo circonferenziale dello pneumatico 100. Per direzione "circonferenziale" si intende una direzione genericamente rivolta secondo la direzione di rotazione dello pneumatico.

In posizione radialmente più esterna agli strati di cintura 106a, 106b può essere applicato almeno uno strato di rinforzo a zero gradi 106c, comunemente noto come "cintura 0°", che generalmente incorpora una pluralità di corde di rinforzo, tipicamente corde tessili, orientate in una direzione sostanzialmente circonferenziale, formando così un angolo di pochi gradi (per esempio un angolo tra circa 0° e 6°) rispetto al piano equatoriale dello pneumatico, e rivestite con un materiale elastomerico.

Gli elementi della struttura di cintura sono vantaggiosamente realizzati con la composizione elastomerica comprendente la predispersione di gomma naturale e lignina precedentemente descritta.

In posizione radialmente esterna alla struttura di cintura 106 è applicata una fascia battistrada 109 in mescola elastomerica.

Sulle superfici laterali della struttura di carcassa, ciascuna estendendosi da uno dei bordi laterali del battistrada 109 fino in corrispondenza della rispettiva struttura anulare di rinforzo 103, sono inoltre applicati in posizione assialmente esterna rispettivi fianchi 108 in mescola elastomerica realizzata secondo la presente invenzione.

In posizione radialmente esterna, la fascia battistrada 109 ha una superficie di rotolamento 109a destinata a giungere a contatto con il terreno. Scanalature circonferenziali, che sono collegate da intagli trasversali (non rappresentati nella Figura 1) in modo da definire una pluralità di tasselli di varie forme e dimensioni distribuiti sulla superficie di rotolamento 109a, sono generalmente realizzate in questa superficie 109a, che per semplicità nella Figura 1 è rappresentata liscia.

Un sottostrato 111 è disposto fra la struttura di cintura 106 e la fascia battistrada 109.

Una striscia costituita da materiale elastomerico 110, comunemente nota come "mini-fianco", può eventualmente essere presente nella zona di

collegamento fra i fianchi 108 e la fascia battistrada 109, questo mini-fianco essendo generalmente ottenuto mediante co-estrusione con la fascia battistrada 109 e consentendo un miglioramento dell'interazione meccanica fra la fascia battistrada 109 e i fianchi 108. Preferibilmente la porzione di estremità del fianco 108 copre direttamente il bordo laterale della fascia battistrada 109.

La fascia battistrada, e/o il sottostrato, e/o il minifianco e/o il fianco possono essere vantaggiosamente realizzati con la composizione elastomerica comprendente la predispersione di gomma naturale e lignina precedentemente descritta, perché una minore isteresi significa un minore dissipazione di energia sotto forma di calore durante la marcia, e di conseguenza un minore consumo di carburante, ed inoltre perché una maggiore energia a rottura conferisce una maggiore resistenza alla lacerazione, e di conseguenza una maggiore resistenza e durata della superficie del fianco e del battistrada, particolarmente esposte a brusche sollecitazioni meccaniche durante l'uso (dovuti per esempio ad asperità della superficie stradale, a urti con marciapiedi nelle manovre di parcheggio, e così via).

Nel caso di pneumatici senza camera d'aria, uno strato di gomma 112, noto generalmente come "liner", che fornisce la necessaria impermeabilità all'aria di gonfiaggio dello pneumatico, può anche essere previsto in una posizione radialmente interna rispetto allo strato di carcassa 101.

Gli pneumatici autoportanti (100), illustrati in Figura 2, includono una struttura di supporto in grado di supportare il carico del veicolo sotto una perdita considerevole o totale di pressione. In particolare, un inserto (113) del fianco, realizzato secondo la presente invenzione, può essere associato a ciascun fianco. In ciascun lato dello pneumatico autoportante (100), l'inserto (113) del fianco si estende radialmente tra la struttura di tallone (103) rilevante e il bordo laterale corrispondente della fascia battistrada (109). Ciascun inserto (113) del fianco può essere realizzato in una o più porzioni ed è collocato in una posizione assialmente interna o esterna rispetto alla tela di carcassa. Per esempio, come rappresentato nella figura 2, l'inserto (113) del fianco è collocato tra la tela di carcassa (101) e il liner (112).

In alternativa, nel caso in cui sia presente più di una tela di carcassa, un inserto (113) del fianco può essere collocato tra due di dette tele di carcassa (non rappresentato nella figura 2).

In alternativa, un inserto (113) del fianco può essere collocato tra la tela di carcassa e il fianco (non rappresentato nella figura 2).

L'inserto del fianco è vantaggiosamente realizzato con la composizione elastomerica comprendente la predispersione di gomma naturale e lignina precedentemente descritta, perché nelle condizioni di lavoro con pneumatico sgonfio deve avere una buona resistenza alla propagazione della lacerazione (ottenibile quando si hanno proprietà a rottura, e specialmente allungamenti a rottura, più elevate), e una minore dissipazione di calore (ottenibile quando si ha un isteresi inferiore).

Secondo una forma realizzativa non illustrata lo pneumatico può essere uno pneumatico per ruote di veicoli da trasporto pesante, come autocarri, autobus, rimorchi, van, e in generale per veicoli in cui lo pneumatico viene assoggettato ad un elevato carico.

Il confezionamento degli pneumatici 100 come sopra descritti, può essere attuato tramite assemblaggio di rispettivi semilavorati su un tamburo di formatura, non illustrato, ad opera di almeno un dispositivo di assemblaggio.

Sul tamburo di formatura può essere costruita e/o assemblata almeno una parte dei componenti destinati a formare la struttura di carcassa dello pneumatico. Più in particolare, il tamburo di formatura si presta a ricevere dapprima l'eventuale liner, successivamente la struttura di carcassa e la striscia antiabrasiva. Successivamente, dispositivi non illustrati impegnano coassialmente attorno a ciascuno dei lembi terminali una delle strutture anulari di ancoraggio, posizionano un manicotto esterno comprendente la struttura di cintura e la fascia battistrada in posizione coassialmente centrata attorno al manicotto cilindrico di carcassa e conformano il manicotto di carcassa secondo una configurazione toroidale tramite una dilatazione radiale della struttura di carcassa, in modo da determinarne l'applicazione contro una superficie radialmente interna del manicotto esterno.

Successivamente al confezionamento dello pneumatico crudo, viene eseguito un trattamento di stampaggio e vulcanizzazione finalizzato a

determinare la stabilizzazione strutturale dello pneumatico tramite reticolazione delle mescole elastomeriche nonché ad imprimere sulla fascia battistrada un desiderato disegno battistrada e ad imprimere in corrispondenza dei fianchi eventuali segni grafici distintivi.

La presente invenzione verrà ulteriormente illustrata qui di seguito per mezzo di un numero di esempi di preparazione, che sono forniti a puro scopo indicativo e senza alcuna limitazione di questa invenzione.

ESEMPIO 1

Caratterizzazione delle lignine utilizzate negli esempi

Nella realizzazione della presente invenzione sono state provate cinque diverse lignine (Soda Grass, Softwood Kraft, Hardwood Kraft, Wheat Straw e Rice Husk).

La lignina *Soda Grass* è una lignina estratta da piante annuali, come ad esempio scarti agricoli, tramite un processo che utilizza l'idrossido di sodio. La lignina utilizzata è commercializzata dalla Green Value ed è denominata Protobind 1000®.

La lignina *Softwood Kraft* è una lignina ottenuta come sottoprodotto del processo Kraft utilizzato per la produzione di cellulosa a partire da conifere, in particolare è stata utilizzata una lignina denominata Oxifenol® commercializzata dalla i-Green srl.

La lignina *Hardwood Kraft* è anch'essa prodotta tramite il processo Kraft ma utilizzando materiale lignocellulosico proveniente da latifoglie.

La lignina *Wheat Straw* è ottenuta dalla purificazione di un sottoprodotto del processo di produzione del bioetanolo a partire da piante annuali del tipo arundo donax o paglia di grano, come descritto nel brevetto WO 2011/007369 a nome Chemtex.

La lignina *Rice Husk* invece è stata estratta in laboratorio dalla lolla del riso, un sottoprodotto dell'industria agroalimentare.

La seguente Tabella 1 riassume le caratteristiche principali delle lignine utilizzate.

TABELLA 1

Lignina	Soda Grass	Softwood Kraft	Hardwood Kraft	Wheat Straw	Rice Husk
---------	------------	----------------	----------------	-------------	-----------

Pesi molecolari (g/mol)					
Peso molecolare numerale (M _n) g/mol	1000	4700	3700	4400	5500
Peso molecolare della frazione più abbondante (M _p) g/mol	700	1450	2500	2000	2100
Indice di polidispersità (D)	2.5	5.7	2.1	2.7	3.5
Gruppi funzionali (mmol/g)					
Alcol alifatici	1.69	2.23	1.24	1.84	1.95
Fenoli totali	3.46	4.83	2.57	1.77	0.94
Acidi carbossilici	1.07	0.59	0.48	0.51	0.52

La caratterizzazione dei pesi molecolari, è stata effettuata mediante GPC (gel permeation chromatography). Le lignine sono state funzionalizzate chimicamente (acetilazione) in modo da renderle solubili nel solvente utilizzato dallo strumento (THF), quindi le varie frazioni sono state separate da una colonna a porosità variabile, ed il peso molecolare delle varie frazioni è stato quantificato per confronto con uno standard a peso molecolare noto. Il parametro più utilizzato per descrivere la distribuzione dei pesi molecolari di un polimero è il peso molecolare medio numerale M_n , che è la media dei pesi molecolari delle catene del polimero calcolata nel seguente modo:

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

dove M_i rappresenta il peso molecolare e N_i il numero di catene.

La caratterizzazione dei gruppi funzionali è stata effettuata tramite ^{31}P -NMR. I diversi idrossili della lignina vengono funzionalizzati tramite reazione con TMDP (2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane) e quantificati tramite analisi NMR.

ESEMPIO 2

Preparazione della predispersione di gomma naturale contenente lignina

Sono state preparate diverse predispersioni di gomma naturale contenenti 15 phr di diversi tipi di lignina (Soda Grass, Softwood Kraft, Hardwood Kraft,

Wheat Straw e Rice Husk) e diverse quantità (7, 15 e 45 phr) di lignina Softwood Kraft.

Il procedimento comprende un primo passaggio di solubilizzazione della lignina a temperatura ambiente in soluzione alcalina, al quale segue il passaggio di aggiunta della soluzione di lignina così ottenuta al lattice di gomma naturale, ed infine il passaggio di coagulazione mediante aggiunta di acidi organici o inorganici.

La solubilizzazione della lignina è stata effettuata con una soluzione 0,1M di idrossido di sodio (NaOH), in quantità di circa 10 ml per grammo di lignina. La solubilizzazione è stata condotta a temperatura ambiente (circa 20°C), aggiungendo sotto agitazione la lignina alla soluzione alcalina. Quando tutta la lignina è stata aggiunta, la miscela è stata tenuta in agitazione fino ad ottenere la completa solubilizzazione della lignina.

Separatamente, è stato preparato il lattice di gomma naturale. Il lattice utilizzato, di provenienza thailandese, consisteva in un lattice concentrato per centrifugazione al 60% di residuo solido in gomma e stabilizzato con ammoniaca, prodotto e commercializzato dalla società Von Bundit Co., Ltd.

Il lattice è stato mantenuto in agitazione a temperatura ambiente per qualche minuto in un adatto recipiente, e quindi, sempre sotto agitazione, è stata versata lentamente la soluzione di lignina precedentemente ottenuta.

La miscela così ottenuta è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente per un periodo di tempo compreso tra 1 e 2 ore.

Al termine di questo periodo, il passaggio di coagulazione è stato provocato acidificando la soluzione mediante aggiunta di una soluzione di acido solforico (H₂SO₄) al 10%. L'acidificazione provoca la co-precipitazione della gomma naturale e della lignina lasciando un surnatante relativamente limpido e trasparente.

Il precipitato di gomma naturale e lignina è stato filtrato e lavato per eliminare i sali residui e l'acido in eccesso, quindi ridotta ad una sfoglia sottile con spessore di circa 1 cm. La sfoglia è stata quindi essiccata per esposizione all'aria a temperatura ambiente al riparo dalla luce per 24 ore, e quindi asciugata in stufa a 35°C sotto vuoto per 12 ore.

Seguendo la procedura sopra descritta sono state preparate le

predispersioni con le quantità di gomma naturale e le quantità e qualità di lignina indicati nella seguente Tabella 2.

TABELLA 2

Predispersione	Quantità gomma naturale	Tipo di lignina	Quantità di lignina
1	100	Rice Husk	15
2	100	Wheat Straw	15
3	100	Hardwood Kraft	15
4	100	Soda Grass	15
5	100	Softwood Kraft	15
6	100	Softwood Kraft	7
7	100	Softwood Kraft	45

ESEMPIO 3

Preparazione delle mescole utilizzando le predispersioni di gomma naturale contenente lignina realizzati nell'esempio 2

Le predispersioni descritte precedentemente sono state usate, come impasti crudi, per realizzare le mescole di Tabella 3, nella quale sono anche descritte una mescola di riferimento (R) comprendente solo gomma naturale, ed una mescola di confronto (C) con gomma naturale pura addizionata, dopo coagulazione da lattice, con 15 phr di lignina Softwood Kraft direttamente entrambi in fase di mescolazione.

Le mescole sono state preparate in un mescolatore Brabender a camera interna avente un volume di 50 cm³ e un coefficiente di riempimento di 0,9. La camera e i rotori del mixer sono stati impostati alla temperatura iniziale di 60°C, la velocità di rotazione dei rotori è stata impostata a 70 rpm.

Al minuto zero (0'), si è cominciato a caricare la predispersione opportuna o la gomma naturale a seconda della mescola. Nel caso della mescola (C), al minuto tre (3') è stata aggiunta la lignina sotto forma di polvere. Al minuto quattro (4') è stato aggiunto il pacchetto vulcanizzante composto da zolfo solubile, acido stearico, ossido di zinco e CBS (N-cicloesil-2-benzotiazolo sulfenammide), secondo le formulazioni riportate nella seguente tabella 3. Al

minuto otto (8') la mescola è stata scaricata e lasciata a raffreddare.

TABELLA 3

Mescola	1	2	3	4	5	6	7	R	C
Predispersione	1	2	3	4	5	6	7	-	-
Gomma naturale	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Lignina	15	15	15	15	15	7	45	0	15
Zolfo	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Acido stearico	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Le mescole crude sono state sottoposte a misure MDR (Moving Die Rheometer) per verificarne le cinetiche di reticolazione. L'analisi reometrica MDR è stata effettuata usando un reometro MDR Monsanto. La prova è stata condotta a 170°C per 20 minuti con una frequenza di oscillazione di 1,66 Hz (100 oscillazioni al minuto) ed un'ampiezza di oscillazione di $\pm 0.5^\circ$. Sono stati misurati i valori di coppia minima (ML) e di coppia massima (MH). I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4.

Le mescole crude sono state quindi vulcanizzate a 151°C per 30' da cui sono stati fustellati provini Dumbbell.

Le proprietà meccaniche statiche secondo lo standard UNI 6065:2001 sono state misurate a diversi allungamenti (10%, 50%, 100% e 300%) sui provini Dumbbell sopra menzionati. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4.

TABELLA 4

Mescola	1	2	3	4	5	6	7	R	C
MISURE MDR									
ML[dN m]	1,17	1,3	1,16	1,25	1,35	0,91	0,92	1,08	0,86
MH[dN m]	7,87	8,9	9,06	6,72	8,06	9,74	3,33	9,16	6,63
TS2[min]	2,94	3,36	6,4	2,5	2,66	8,81	4,2	3,7	1,71
T90[min]	5,5	6,72	10,46	5,74	6,25	13,41	4,99	7,33	3,99
T100[min]	12,42	13,59	16,98	59,95	18,93	24,62	11,43	29,58	9,6

Mescola	1	2	3	4	5	6	7	R	C
%RET[%]	4,48	7,63	10,63	0,18	4,17	9,06	22,41	6,56	6,93
PROPRIETA' MECCANICHE STATICHE									
Ca0.1[MPa]	0,29	0,29	0,30	0,28	0,29	0,26	0,55	0,23	0,27
Ca0.5[MPa]	0,75	0,77	0,75	0,74	0,75	0,69	1,33	0,68	0,72
Ca1[MPa]	1,16	1,24	1,16	1,17	1,18	1,04	2,06	1,07	1,08
Ca3[MPa]	4,07	4,95	4,25	4,32	4,5	3,06	5,25	3,25	3,23
CR[MPa]	17,21	15,67	23,25	20,78	23,76	22,95	15,77	15,00	14,39
AR[%]	497,15	486,51	591,84	571,79	577,3	595,5	541,44	586,00	521,09
ENERGIA[J/cm ³]	23,26	23,2	39,16	36,81	40,53	33,95	32,2	-	20,98

Dai risultati delle prove di trazione illustrati nella Tabella 4, si è osservato che i risultati ottimali sono stati ottenuti con le predispersioni 3, 4, e 5 comprendenti rispettivamente 15 phr di lignina Hardwood Kraft, Soda Grass e Softwood Kraft, e che buoni risultati sono anche ottenuti con la predispersione 6 comprendente 7 phr di lignina Softwood Kraft. Tali lignine conferiscono alle mescole proprietà ottimali a rottura e resilienza e rinforzi superiori.

Le proprietà migliori sono ottenute con la lignina Softwood Kraft, contenuta nelle mescole 5 e 6. La lignina Hardwood Kraft, contenuta nella mescola 3, conferiva caratteristiche simili ma leggermente inferiori, mentre la Soda Grass, contenuta nella mescola 4, manteneva un buon risultato di elongazione, ma conferiva un carico a rottura meno elevato.

Al contrario, si è osservato dai risultati delle prove di trazione delle predispersioni 1 e 2, comprendenti rispettivamente 15 phr di lignina Rice Husk e Wheat Straw, che tali lignine degradavano le proprietà a rottura della mescola.

Confrontando i risultati della mescola 5, comprendente la predispersione con la lignina Softwood Kraft co-precipitata, con i risultati della mescola di confronto C, comprendente una pari quantità di lignina Softwood Kraft non co-precipitata, ma aggiunta in fase di mescolazione alla gomma coagulata, si è osservato che il metodo di co-precipitazione permetteva di ottenere delle mescole con proprietà decisamente superiori.

Confrontando i risultati delle mescole 5, 6 e 7, comprendenti le predispersioni con quantità variabili di lignina Softwood Kraft, si è osservato che aumentando la carica da 7 a 15 phr si ha un miglioramento dei carichi alle varie deformazioni e una diminuzione poco significativa dell'elongazione a rottura. Aumentando invece in modo eccessivo la carica, fino a 45 phr, si è invece osservata una degradazione delle proprietà meccaniche associabile ad una vulcanizzazione non ottimale evidenziata dai bassi valori di torque (MH) ottenuti durante la fase di vulcanizzazione.

ESEMPIO 4

Preparazione di una mescola per inserto fianco di pneumatico utilizzando una predispersione di gomma naturale contenente lignina Softwood Kraft

Una predispersione di gomma naturale contenente 15 phr di lignina Softwood Kraft preparata come la predispersione 5 dell'esempio 2 è stata utilizzata per la preparazione della mescola 1 e 2 della tabella 5.

La mescola di riferimento R comprendeva solo gomma naturale coagulata da lattice, 17 phr di nero di carbonio ed un sistema antiossidante completo comprendente 1 phr di TMQ e 1,5 phr di 6PPD.

La mescola di confronto C comprendeva solo gomma naturale, 11 phr di nero di carbonio (6 phr in meno del riferimento R) ed un sistema antiossidante completo comprendente 1 phr di TMQ e 1,5 phr di 6PPD.

La mescola utilizzata per gli scopi dell'invenzione 1, comprendeva 60 phr di gomma naturale, 46 phr di predispersione 5 (40 phr di gomma naturale e 6 phr di lignina Softwood Kraft), 11 phr di nero di carbonio (6 phr in meno del riferimento R), ed un sistema antiossidante completo comprendente 1 phr di TMQ e 1,5 phr di 6PPD.

La mescola utilizzata per gli scopi dell'invenzione 2, comprendeva 60 phr di gomma naturale, 46 phr di predispersione 5 (40 phr di gomma naturale e 6 phr di lignina Softwood Kraft), 11 phr di nero di carbonio (6 phr in meno del riferimento R), ed un sistema antiossidante comprendente solo 0,5 phr di TMQ e 0,5 phr di 6PPD.

La composizione completa delle quattro mescole è descritta nella seguente Tabella 5.

Le quattro mescole illustrate nella Tabella 5 sono state preparate nel

modo seguente (le quantità dei vari componenti sono indicate in phr) operando in un mescolatore Banbury da 1,6 litri.

Tutti i componenti della prima fase sono stati miscelati nel mescolatore Banbury. Non appena la temperatura ha raggiunto $140^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$, la composizione elastomerica è stata scaricata. Dopo averla fatta riposare per un giorno, la miscela è stata ripresa nel Banbury, aggiungendo i componenti della seconda fase, scaricando quando la temperatura ha raggiunto $120^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$. Infine, sono stati aggiunti gli ingredienti della terza fase scaricando a temperatura non superiore a 120°C .

TABELLA 5

MESCOLA	R	C	1	2
INGREDIENTI				
PRIMA FASE				
BR	60	60	60	60
TESPT(50%)	2,4	2,4	2,4	2,4
N550	18	18	18	18
SiO ₂	20	20	20	20
NR	40	40	-	-
PREDISPERSIONE 5	-	-	46	46
CERA BIMODALE	1	1	1	1
N550	17	11	11	11
SECONDA FASE				
ZINCO OTTOATO	2,66	2,66	2,66	2,66
OSSIDO DI ZINCO 80	5,0	5,0	5,0	5,0
TMQ	1,0	1,0	1,0	0,5
6PPD	1,5	1,5	1,5	0,5
TERZA FASE				
TESPT(50%)	2,4	2,4	2,4	2,4
TBTD	1,0	1,0	1,0	1,0
TBBS 80%	1,88	1,88	1,88	1,88
RHENOURE IS90G	2,00	2,00	2,00	2,00

BR è una gomma polibutadiene SKD con catalizzatore al Neodimio avente più del 97% di butadiene cis

TESPT(50%) è un silano tetrasolfuro del tipo Si69 supportato su nero di carbonio

SiO₂ è Zeosil 1115 MP silice precipitata con area superficiale di 101m²/gr della Solvay

NR è la gomma naturale coagulata da lattice concentrato al 60% di gomma solida

PREDISPERSIONE 5 è la predispersione di gomma naturale coprecipitata con 15 phr di Lignina Softwood Kraft come descritta nell'esempio 2

CERA BIMODALE è la cera antiozonante

N550 è il nero di carbonio (Cabot Corporation)

ZINCO OTTOATO è un agente vulcanizzante

OSSIDO DI ZINCO 80 è una dispersione di gomma naturale con l'80% di ossido di zinco

TMQ è l'antiossidante 2,2,4-trimetil-1,2-diidrochinolina (Nord Chemie)

6PPD è l'ammina aromatica antiossidante N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilen-diammina (Lanxess Deutschland GmbH, Germany)

TiBTD è l'accelerante tetraisobutiltiuram disolfuro

TBBS 80% è una dispersione di N-tert-butil-2-benzotiazolsulfenammide (Vulkacit® NZ/EGC, Lanxess Deutschland GmbH, Germany)

RHENOURE IS90G è zolfo insolubile (Lanxess Deutschland GmbH, Germany)

Le mescole crude sono state sottoposte a misure reometriche a 170°C per 10 minuti con lo strumento RPA 2000 della ALPHA TECHNOLOGIES, (Rubber Processing Analyzer). I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 6.

Le mescole crude sono state quindi vulcanizzate a 170°C per 10' da cui sono stati fustellati provini Dumbbell secondo UNI 6065:2001.

Le proprietà meccaniche statiche sono state misurate a diversi allungamenti (10%, 50%, e 100%) come descritto per l'esempio 3, su

campioni delle mescole subito dopo la reticolazione a 170 °C per 10 minuti, e dopo invecchiamento termico a 70 °C per 7 giorni (168 ore) in stufa ad aria. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 6.

Le proprietà meccaniche dinamiche E' e $Tan\ \delta$ sono state misurate usando un dispositivo dinamico Instron modello 1341 nella modalità trazione-compressione secondo i metodi seguenti. Un pezzo in prova di materiale reticolato (170 °C per 10 minuti) avente una forma cilindrica (lunghezza = 25 mm; diametro = 14 mm), precaricato a compressione fino ad una deformazione longitudinale del 25% rispetto alla lunghezza iniziale e mantenuto alla temperatura prefissata (23 °C o 70 °C) per tutta la durata della prova è stato sottoposto ad una sollecitazione sinusoidale dinamica avente un'ampiezza di $\pm 3,5\%$ rispetto alla lunghezza sotto pre-carico, con una frequenza di 100Hz. Le proprietà meccaniche dinamiche sono espresse in termini di valori di modulo elastico dinamico (E') e $Tan\ \delta$ (fattore di perdita). Il valore $Tan\ \delta$ è stato calcolato come rapporto fra il modulo dinamico viscoso (E'') ed il modulo dinamico elastico (E'). I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 6.

TABELLA 6

Mescola	R	C	1	2
Proprietà				
MISURE RPA				
ML[dN m]	2,33	2,13	2,60	2,64
MH[dN m]	23,15	21,22	22,30	23,02
TS2[min]	0,74	0,79	0,78	0,79
T30[min]	0,89	0,93	0,92	0,96
T90[min]	1,88	2,00	1,99	1,81
PROPRIETA' MECCANICHE STATICHE SUL MATERIALE FRESCO				
Ca0.1[MPa]	0,62	0,56	0,62	0,65
Ca0.5[MPa]	1,80	1,56	1,71	1,87
Ca1[MPa]	3,63	2,95	3,35	3,76
CR[MPa]	12,97	13,64	13,36	14,69
AR[%]	252,94	300,03	274,56	268,79

Mescola	R	C	1	2
Proprietà				
ENERGIA[J/cm ³]	14,60	18,04	16,33	17,63
PROPRIETA' MECCANICHE STATICHE DOPO INVECCHIAMENTO				
Ca0.1[MPa]	0,73	0,66	0,70	0,74
Ca0.5[MPa]	2,12	1,89	1,98	2,14
Ca1[MPa]	4,44	3,85	4,04	4,48
CR[MPa]	12,39	11,39	12,20	12,21
AR[%]	203,74	218,90	218,52	212,73
ENERGIA[J/cm ³]	10,24	10,76	11,44	11,27
Δ Ca0.5 [%]	+17,7	+21,1	+15,7	+14,4
Δ AR [%]	-19,4	-27,0	-20,0	-20,8
PROPRIETA' MECCANICHE DINAMICHE				
E'[MPa] 23 °C, 100Hz	8,444	7,523	8,057	8,194
Tang.Delta[-]	0,111	0,104	0,105	0,104
E'[MPa] 100 °C, 100Hz	7,975	7,124	7,581	7,717
Tang.Delta[-]	0,077	0,070	0,071	0,070

I risultati ottenuti nelle prove statiche della tabella 6 hanno dimostrato che le mescole 1 e 2, preparate usando la predispersione di lignina dove parte del nero è sostituito con pari quantità di lignina, permettevano di avere valori di allungamento e soprattutto carichi a rottura superiori rispetto al riferimento R, predittivi di una resistenza a lacerazione migliorata.

Al contempo, i risultati ottenuti nelle prove di invecchiamento della tabella 6 hanno dimostrato che la presenza della lignina, introdotta via predispersione, permette di garantire un buon livello di resistenza all'invecchiamento termico ossidativo, evidenziando una simile o minore variazione delle proprietà meccaniche statiche dopo invecchiamento.

Inoltre, le mescole 1 e 2 hanno mostrato valori dei moduli statici sostanzialmente in linea con il riferimento, e proprietà dinamiche anche migliori del riferimento. In particolare, le mescole 1 e 2 mostravano una minore isteresi a caldo, e ciò indica una durata superiore dello pneumatico in

caso di marcia piatta (run-flat) con pneumatico sgonfio permettendo di far lavorare più a freddo il materiale di inserto fianco.

ESEMPIO 5

Preparazione di una mescola per fianco di pneumatico utilizzando una predispersione di gomma naturale contenente lignina Softwood Kraft

La procedura dell'esempio 4 è stata ripetuta con una seconda mescola di riferimento R', una seconda mescola di confronto C', ed una mescola 3 preparata usando la predispersione di lignina e comprendente un sistema antiossidante comprendente solo 0,5 phr di 6PPD e privo di TMQ.

La composizione completa delle tre mescole è descritta nella seguente Tabella 7.

Le tre mescole illustrate nella Tabella 7 sono state preparate nel modo seguente (le quantità dei vari componenti sono indicate in phr) operando in un mescolatore Banbury da 1,6 litri.

Tutti i componenti della prima fase sono stati miscelati nel mescolatore Banbury. Non appena la temperatura ha raggiunto $140 \pm 5^\circ\text{C}$, la composizione elastomerica è stata scaricata. Dopo averla fatta riposare per un giorno, la mescola è stata ripresa nel Banbury, aggiungendo i componenti della seconda fase, scaricando quando la temperatura ha raggiunto $120 \pm 5^\circ\text{C}$. Infine, sono stati aggiunti gli ingredienti della terza fase scaricando a temperatura non superiore a 120°C .

TABELLA 7

MESCOLA	R'	C'	3
INGREDIENTI			
PRIMA FASE			
BR	60	60	60
TESPT(50%)	2,4	2,4	2,4
N550	18	18	18
SiO ₂	20	20	20
NR	40	40	-
PREDISPERSIONE 5	-	-	46
CERA BIMODALE	1	1	1
N550	17	11	11

SECONDA FASE			
ZINCO OTTOATO	2,66	2,66	2,66
OSSIDO DI ZINCO 80	5,0	5,0	5,0
TMQ	1,0	1,0	-
6PPD	1,5	1,5	0,5
TERZA FASE			
TESPT(50%)	2,4	2,4	2,4
TIBTD	1,0	1,0	1,0
TBBS 80%	1,88	1,88	1,88
RHENOCURE IS90G	2,00	2,00	2,00

Le mescole crude sono state sottoposte a misure reometriche MDR (Moving die Rheometer) mediante strumento Monsanto a 170°C per 20 minuti come descritto nell'esempio 3. La viscosità Mooney ML (1+4) a 100°C è stata misurata, secondo lo standard ISO 289-1:2005. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 8.

Le mescole crude sono state quindi vulcanizzate a 170°C per 10' da cui sono stati fustellati provini ad anello secondo UNI 6065:2001.

Le proprietà meccaniche statiche sono state misurate a diversi allungamenti (50% e 100%) come descritto per l'esempio 3. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 8.

Le proprietà meccaniche dinamiche E' e Tan delta sono state misurate usando un dispositivo dinamico Instron modello 1341 nella modalità trazione-compressione come descritto nell'esempio 4. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 8.

La durezza in gradi IRHD (a 23°C) è stata misurata secondo lo standard ISO 48:2007, su campioni delle mescole subito dopo la reticolazione a 170°C per 10 minuti, e dopo invecchiamento termico in stufa ad aria a 70°C per 168 e 336 ore. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 8.

TABELLA 8

Mescola	R'	C'	3
Mooney ML (1+4) 100°C	71,5	65,5	76,4
MISURE MDR			
ML[dN m]	2,47	2,16	2,76

Mescola	R'	C'	3
MH[dN m]	27,76	25,08	27,88
TS2[min]	1,11	1,13	1,14
T90[min]	3,47	3,57	3,71
T100[min]	19,98	19,99	19,97
%RET[%]	0,04	0,04	0,04
PROPRIETA' MECCANICHE STATICHE			
Ca0.5[MPa]	2,04	1,76	1,98
Ca1[MPa]	4,31	3,55	4,05
CR[MPa]	9,00	8,59	9,37
AR[%]	182,87	203,35	192,08
ENERGIA[J/cm ³]	7,16	7,53	7,94
IRHD	71,9	69,4	72,9
PROPRIETA' MECCANICHE DINAMICHE			
E'[MPa] 23 °C, 100Hz	8,765	7,762	8,892
Tang.Delta[-]	0,109	0,103	0,100
E'[MPa] 100 °C, 100Hz	8,361	7,492	8,566
Tang.Delta[-]	0,075	0,070	0,069
INVECCHIAMENTO ACCELERATO			
IRHD dopo 168 ore, 70 °C	76,4	73,9	76,6
IRHD dopo 336 ore, 70 °C	78,3	75,4	78,6
Δ IRHD 168 ore	+6,20%	+6,4%	+4,80%
Δ IRHD 336 ore	+8,90%	+8,6%	+7,20%

I risultati ottenuti nelle prove statiche della tabella 8 hanno confermato che la mescola 3, preparata usando la predispersione di lignina dove parte del nero è sostituito con pari quantità di lignina, permette di avere valori di allungamento e soprattutto carichi a rottura superiori rispetto al riferimento R', predittivi di una resistenza a lacerazione migliorata.

Al contempo, i risultati ottenuti nelle prove di invecchiamento della tabella 8 hanno dimostrato che la presenza della lignina, introdotta via predispersione secondo l'invenzione, permette di garantire un buon livello di

Dr. Roberto Allaix

resistenza all'invecchiamento termico ossidativo, evidenziando una minore variazione di durezza dopo invecchiamento, anche con quantitativi estremamente ridotti di composti antiossidanti (TMQ e 6PPD).

RIVENDICAZIONI

1. Pneumatico per ruote di veicoli comprendente almeno un elemento strutturale comprendente un materiale elastomerico reticolato ottenuto mediante reticolazione di una composizione elastomerica reticolabile comprendente una predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice,

dove detta lignina ha una concentrazione di gruppi fenolici superiore a 2 mmoli per grammo di lignina, e

dove detta predispersione comprende una quantità di detta lignina tale da fornire in detta composizione elastomerica reticolabile una concentrazione di lignina uguale o inferiore a circa a 25 phr.

2. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, in cui detta predispersione comprende una quantità di detta lignina tale da fornire in detta composizione elastomerica reticolabile una concentrazione di lignina uguale o superiore a circa 2,5 phr.

3. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1 o 2, dove detto pneumatico comprende almeno una struttura di carcassa, ed una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa.

4. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detto elemento strutturale è scelto nel gruppo che consiste di inserti di fianco, strutture di cintura, fianco, fascia battistrada, strutture di tallone, e strato di materiale elastomerico radialmente interno rispetto a detta fascia battistrada.

5. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detta lignina ha una concentrazione di gruppi fenolici superiore a 2,5 mmoli per grammo di lignina.

6. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detta lignina ha una concentrazione di gruppi fenolici inferiore a 6 mmoli per grammo di lignina.

7. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detta lignina ha un peso molecolare medio numerale (Mn) uguale o superiore a 1.000 g/mole, più preferibilmente uguale o superiore a 3.000 g/mole.

8. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove

detta lignina ha un peso molecolare medio numerale (Mn) uguale o inferiore a 10.000 g/mole, più preferibilmente uguale o inferiore a 8.000 gr/mole, e ancora più preferibilmente uguale o inferiore a 5.000 gr/mole.

9. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detta composizione elastomerica comprende almeno 10 phr, preferibilmente almeno 30 phr, e più preferibilmente almeno 40 phr, di detta predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta per co-precipitazione da lattice.

10. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detta predispersione di gomma naturale e lignina comprende una quantità di detta lignina tale da fornire in detta composizione elastomerica reticolabile una concentrazione di lignina compresa tra 5 e 20 phr, e più preferibilmente compresa tra 6 e 15 phr.

11. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 1, dove detta predispersione di gomma naturale e lignina viene ottenuta con un procedimento comprendente: (a) aggiungere la lignina ad un lattice di gomma naturale, (b) provocare la co-precipitazione (coagulazione) della predispersione di gomma naturale e lignina dalla miscela risultante dalla fase (a), e (c) separare la predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta dalla fase (b) da un surnatante residuo.

12. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 11, dove detta lignina, prima dell'aggiunta al lattice di gomma naturale, viene solubilizzata in una soluzione alcalina.

13. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 11, dove detto lattice di gomma naturale ha un residuo solido compreso tra il 20% ed il 70% in peso rispetto al peso complessivo del lattice, preferibilmente tra il 30% ed il 60% in peso.

14. Pneumatico per ruote di veicoli secondo la rivendicazione 11, dove detta lignina è aggiunta in quantità tale da fornire in detta composizione elastomerica reticolabile una concentrazione di lignina compresa tra 2,5 e 25 phr, più preferibilmente tra 5 e 20 phr.

15. Procedimento di preparazione di una predispersione di gomma naturale e lignina, detto procedimento comprendente: (a) aggiungere la lignina ad un lattice di gomma naturale, (b) provocare la co-precipitazione

(coagulazione) della predispersione di gomma naturale e lignina dalla miscela risultante dalla fase (a), e (c) separare la predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta dalla fase (b) da un surnatante residuo.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, dove detta lignina, prima dell'aggiunta al lattice di gomma naturale, viene solubilizzata in una soluzione alcalina.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 15, dove detta co-precipitazione (coagulazione) avviene per aggiunta di una soluzione acida.

18. Procedimento di produzione di una composizione elastomerica reticolabile comprendente:

- alimentare almeno un apparato di mescolazione con almeno i seguenti componenti di una composizione elastomerica reticolabile: almeno un polimero elastomerico dienico, almeno una predispersione di gomma naturale e lignina ottenuta secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 15-17, almeno una carica di rinforzo, ed almeno un agente vulcanizzante,
- mescolare e disperdere detti componenti in modo da ottenere detta composizione elastomerica reticolabile, e
- scaricare detta composizione elastomerica reticolabile da detto apparato di mescolazione.

Fig. 1

