



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000089306
Data Deposito	30/12/2015
Data Pubblicazione	30/06/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	5	353

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	5	29

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	5	17

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	5	20

Titolo

Composizione elastomerica ed accelerante per vulcanizzazione impiegato nella stessa.

COMPOSIZIONE ELASTOMERICA ED ACCELERANTE PER VULCANIZZAZIONE
IMPIEGATO NELLA STESSA
DESCRIZIONE

La presente invenzione è relativa ad una composizione elastomerica vulcanizzabile, all'uso di un composto accelerante di vulcanizzazione per detta composizione, al relativo processo di vulcanizzazione e ad uno pneumatico comprendente la stessa.

In particolare, l'invenzione è relativa a composizioni elastomeriche vulcanizzabili, da utilizzarsi nella produzione di pneumatici.

Le gomme sono dotate della cosiddetta elasticità entropica. Le catene polimeriche in una gomma hanno alcune caratteristiche: (i) hanno alto peso molecolare, (ii) tipicamente danno vita, a riposo, ad una fase amorfa, (iii) non hanno fra di esse forti attrazioni intermolecolari (prevalentemente sono forze di London), (iv) sono dunque in grado, in conseguenza delle ultime tre caratteristiche enunciate, di interconvertirsi con bassa spesa di energia fra diverse conformazioni.

Le catene di un polimero adatto per ottenere un materiale gommoso sono dunque in grado, se sottoposte ad uno sforzo elongazionale, di srotolarsi dal gomitolo statistico nel quale si trovano nello stato a riposo (cioè quando non siano ad esse applicati sforzi). E' noto infatti che un materiale gommoso può essere allungato consistentemente, anche fino a 10 volte la sua lunghezza iniziale. Secondo la definizione ISO 1382 (1982) del Rubber – Vocabulary, si definisce gomma “una famiglia di materiali polimerici che siano flessibili ed elastici. Una gomma può essere deformata sostanzialmente sotto sforzo, ma recupera rapidamente a circa la sua forma iniziale quando lo sforzo è rimosso.” Il *Glossary of terms relating to Rubber and Rubber-Like materials* riporta la definizione ASTM n. 184, 1956 di elasticità: “la proprietà della materia in virtù della quale, la materia stessa tende a ritornare alla sua dimensione ed alla sua forma iniziali, dopo che è stato rimosso lo sforzo che causa la deformazione, sforzo quale stiro, compressione o torsione.” Pertanto, una gomma elastica deve possedere la proprietà del ritorno elastico.

Come già detto, è l'elasticità entropica che porta la gomma ad avere il ritorno elastico. Si immagini di applicare uno sforzo ad un provino di materiale in grado di allungarsi come una gomma. Quando le catene polimeriche che si trovano nel gomitolo statistico vengono srotolate, si ha diminuzione di entropia. Se le catene non sono legate fra di loro da legami chimici, esse scorrono le une sulle altre, dissipando energia. Inoltre, esse sono libere di muoversi indipendentemente le une dalle altre e, mantenendo il provino all'allungamento raggiunto, si ha recupero di entropia grazie a tali movimenti. Il provino rimane dunque

all'allungamento raggiunto e non si ha ritorno elastico. Non c'è alcuna motivazione termodinamica per un ritorno elastico. Se le catene polimeriche sono invece legate fra loro da legami chimici, in seguito ad allungamento del provino non si ha dissipazione di energia e si ha diminuzione di entropia. Poiché le catene sono in grado di muoversi solo cooperativamente, l'unica strada per recuperare il livello iniziale di entropia è il ritorno allo stato iniziale, il ritorno alla forma e dimensione iniziale del provino.

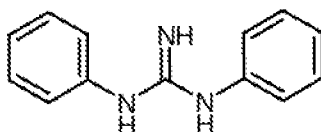
Per consentire all'elasticità entropica di esprimersi, occorre legare chimicamente le catene fra di loro. Ciò viene realizzato attraverso il processo della reticolazione. E' nota la possibilità di reticolare con zolfo una gomma a base di catene polimeriche che contengono doppi legami. La reticolazione a base di zolfo è nota come vulcanizzazione. Secondo A.Y. Coran, capitolo 7 di *The Science and Technology of Rubber Third Ed.*; Mark, J.E.; Erman, B.; Eirich, F.R. Eds. Elsevier Academic Press 2005, la vulcanizzazione è un processo che produce dei reticoli chimici fra catene polimeriche. Nel caso di vulcanizzazione, cioè di reticolazione a base di zolfo, un reticolo può essere formato da un gruppo di atomi di zolfo in una corta catena oppure da un atomo solo di zolfo.

Purtuttavia, una reticolazione a base di solo zolfo richiede una quantità notevole di zolfo, ad esempio 8 parti di zolfo per 100 parti di gomma ed avviene in tempi molto lunghi, ad esempio 5 ore a 140°C. I tempi di vulcanizzazione rimangono lunghi anche nel tipico intervallo di temperature applicato industrialmente: 150 – 170°C. Dunque, la vulcanizzazione con solo zolfo non è di interesse industriale pratico. Circa 65 anni dopo la scoperta della vulcanizzazione a base di zolfo, si cominciò ad utilizzare composti chimici organici con il ruolo di acceleranti. Il primo accelerante utilizzato fu una ammina, l'anilina. L'anilina però è risultata troppo tossica per essere utilizzata nella produzione di prodotti gommosi. Vennero dunque introdotti prodotti meno tossici dell'anilina, quale la tiocarbanilide e quindi le guanidine. Le ammine alifatiche vennero quindi fatte reagire con il disolfuro di carbonio ottenendo i ditiocarbammati, che vennero quindi utilizzati come acceleranti. I ditiocarbammati sono tutt'ora gli acceleranti più attivi in termini di velocità di reticolazione e densità di reticolo. Una larga parte dei ditiocarbammati dà vita a tempi di induzione della vulcanizzazione (il cosiddetto *scorch time*) troppo bassi. I ditiocarbammati sono dunque problematici per la processabilità delle mescole elastomeriche. Furono dunque introdotti gli acceleranti della serie dei tiazoli, mercaptobenzotiazolo e mercaptobenzotiazolo-disolfuro, che rallentano la reazione di vulcanizzazione rispetto ai ditiocarbammati. Quindi, vennero introdotte le benzotiazolosulfenammidi, che aumentano il tempo di induzione ma garantiscono una vulcanizzazione veloce. Lo sviluppo della scienza e della tecnologia della

vulcanizzazione ha quindi portato all'utilizzo di miscele di acceleranti. Tipicamente, un accelerante della famiglia dei benzotiazoli è utilizzato in combinazione con quantità inferiori di un altro accelerante che provochi un'attivazione della vulcanizzazione, quale un ditiocarbammato o un'ammina o una guanidina. Dunque, l'utilizzo di una miscela di acceleranti, ed in particolare di un accelerante particolarmente attivo in combinazione con un accelerante della famiglia dei benzotiazoli (sulfenammidi), porta a migliore cinetica di vulcanizzazione ed a migliore struttura del reticolo.

Gli acceleranti vengono infatti suddivisi in acceleranti primari, quali i benzotiazoli / sulfenammidi ed acceleranti secondari, detti anche ultra-acceleranti.

Le guanidine appartengono alla classe degli acceleranti secondari. Esse sono delle basi che, se utilizzate come unico tipo di accelerante, non danno vita ad un inizio particolarmente rapido di vulcanizzazione né ad una vulcanizzazione particolarmente veloce. Le guanidine, se utilizzate come acceleranti secondari, in combinazione con un accelerante della classe dei tiazoli, hanno un potente effetto attivante, a partire dalla cinetica di vulcanizzazione, che diventa sensibilmente più rapida. Una guanidina come accelerante secondario provoca principalmente l'ottenimento di alto modulo elastico, di alto carico a rottura, di alta resilienza, dunque l'ottenimento di buone proprietà dinamico-meccaniche, di buona resistenza all'invecchiamento. Esse sono dunque utilizzate nella pratica industriale, in particolare nel caso di mescole a base silice, che richiedono un accelerante secondario. E' inoltre noto che la guanidina favorisce la dispersione della silice. Le guanidine note ed utilizzate nel mondo della gomma sono: di-orto-tolil-guanidina e, in particolare, difenilguanidina (DPG). E' giusto dunque parlare della famiglia delle guanidine, anche se la guanidina utilizzata nella pratica industriale è essenzialmente la DPG. La struttura della DPG è riportata di seguito.



L'uso della DPG è però problematico, in considerazione delle indicazioni di pericolo che la caratterizzano. Esse sono le seguenti. H302: Nocivo se ingerito. H315: Provoca irritazione cutanea. H319: Provoca grave irritazione oculare. H335: Può irritare le vie respiratorie. H361f: Sospettato di nuocere alla fertilità. H411: Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata. H341: Sospettato di provocare alterazioni genetiche. H351: Sospettato di provocare il cancro. H372: Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.

Inoltre, da un punto di vista strettamente tecnico, l'effetto attivante di una guanidina può rappresentare un problema. Infatti, in industria, prima di realizzare la vulcanizzazione, le mescole devono essere processate, al fine di trasformarle nella giusta forma fisica. Durante la fase di processo, le mescole possono fare esperienza di sforzi di taglio notevoli, che tipicamente provocano un consistente aumento di temperatura. A cagione della presenza di un efficiente accelerante secondario, come una guanidina, si ha un'incipiente vulcanizzazione, il cosiddetto fenomeno di "scorch". Nel mondo dei materiali gommosi, vengono infatti condotte prove per misurare il cosiddetto "scorch time" di una mescola, ovvero la tendenza di una mescola a sviluppare vulcanizzazione prematura, determinando l'aumento di rigidità della mescola ad una temperatura tipica del processo di trasformazione della mescola stessa.

Ancora, da un punto di vista tecnico, la guanidina può migrare nella mescola gommosa nella quale viene alimentata e giungere nelle mescole limitrofe, alterando la composizione del sistema vulcanizzante in esse presente. In un manufatto quale un pneumatico ciò può rappresentare un'importante criticità. Ad esempio, si può avere la miscelazione indesiderata della guanidina in una mescola ricca di acceleranti primari, con conseguente attivazione della vulcanizzazione e problemi relativi al tempo di scorch, e con aumento della densità di reticolo, generando un'area rigida magari all'interfaccia fra due mescole. Questo è un problema rilevante, ad esempio, in uno pneumatico: la rigidità all'interfaccia fra due mescole adiacenti può essere potenziale causa di distacco fra diverse parti del pneumatico.

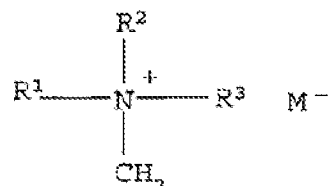
Mescole nelle quali gli acceleranti secondari ed in particolare le guanidine vengono generalmente utilizzate sono le mescole a base silice. E' noto infatti che le mescole che contengono la silice sono caratterizzate da una vulcanizzazione più lenta, tanto che, se vulcanizzate nelle condizioni standard delle altre mescole, mostrano il fenomeno del cosiddetto "marching modulus", ovvero sia di un modulo che è ancora in aumento nel momento in cui viene interrotta la vulcanizzazione. L'accelerante secondario, preferenzialmente la guanidina, è dunque utilizzato per arrivare all'optimum della vulcanizzazione nei tempi standard.

Le mescole a base silice sono state introdotte su larga scala nel mondo dei materiali elastomerici, dunque in particolare nel mondo degli pneumatici, poiché favoriscono una minore dissipazione di energia anche in presenza di sollecitazioni dinamico-meccaniche importanti, quali appunto quelle previste dall'utilizzo degli pneumatici. Per avere bassa dissipazione di energia, si deve avere una bassa riduzione del modulo elastico all'aumentare dell'ampiezza della sollecitazione dinamica, cioè una bassa non linearità del modulo. Tale riduzione del modulo elastico all'aumentare dell'ampiezza della sollecitazione dinamica è un

fenomeno noto come Effetto Payne, dal nome dello scienziato che primo lo razionalizzò. Per avere un basso Effetto Payne, nell'arte nota la silice viene legata chimicamente all'elastomero o agli elastomeri che compongono la matrice della composizione elastomerica, mediante l'utilizzo di agenti di accoppiamento. Inoltre, vengono utilizzati composti chimici, ad esempio acidi grassi quale l'acido stearico, che svolgono la funzione di ricoprire la silice, compatibilizzandola con l'elastomero, dunque favorendone la dispersione nella matrice elastomerica, prevenendo l'interazione silice-silice, il cui venir meno a seguito della sollecitazione dinamica sarebbe causa della dissipazione di energia.

Nell'arte nota vi sono brevetti e pubblicazioni che riportano composizioni gommosi che comprendono composti chimici utilizzati al fine di eliminare la DPG quale accelerante secondario, o perlomeno di ridurre la quantità di DPG da utilizzare. In tali documenti sono riportati composti chimici di natura diversa. Tali composti chimici possono anche avere il ruolo di ricoprire la silice e/o di promuovere l'accoppiamento della silice con l'elastomero e/o di favorire la dispersione della silice nella matrice elastomerica.

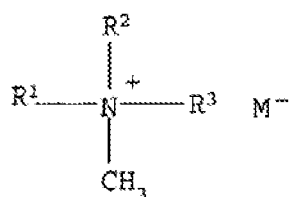
Nella domanda di Brevetto US 4,861,842 A, pubblicata in data 29 agosto 1989, viene presentata una composizione comprendente un composto chimico, definito un attivatore, che è un sale di ammonio quaternario, avente la seguente formula:



Nella quale R^1 , R^2 e R^3 sono indipendentemente radicali alchilici con un numero di atomi di carbonio da 8 a 10 e M è scelto in un gruppo che consiste di Cl, Br, CH_3SO_4 and HSO_4 . La composizione comprende inoltre una sulfenammide, una guanidina, un tiurame, un mercapto benzotiazol disolfuro, un vulcanizzante a base di zolfo, una cicloesiltioftalimide ed un composto dello zinco. Viene detto che la composizione ha una vulcanizzazione molto veloce, senza una vulcanizzazione prematura, durante il processo di injection moulding. Questa composizione appare assai complessa e ricca in particolare di ingredienti attivi in vulcanizzazione di carattere lipofilo, che possono dunque facilmente migrare nella miscela. In particolare, l'attivatore costituito da un sale di ammonio quaternario ha radicali alchilici come sostituenti dell'atomo di azoto. Dunque, tale attivatore è facilmente solubile in una matrice lipofila. E' da notare che non vi è in tale sale di ammonio un altro gruppo funzionale oltre all'azoto quaternario (con il contro-ione). Nell'attivatore vi è dunque solo il gruppo funzionale che può diventare attivo in vulcanizzazione. Non vi è dunque un altro gruppo

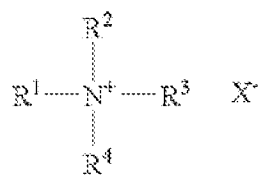
funzionale che possa ancorare l'attivatore ad un supporto, quale ad esempio una carica rinforzante. Peraltro, gli esempi sono o solo con nero di carbonio o con anche una piccola quantità di silice. E' anche da commentare che un catione in una miscela elastomerica a base di composti di zolfo può interagire con composti solforati quali i tiolati. Se, da un lato, questa è una delle cause dell'accelerazione della vulcanizzazione, da un altro lato, favorisce la migrazione del sale di ammonio.

La domanda di brevetto US 5,187,239, pubblicata in data 16 febbraio 1993, descrive l'aggiunta, ad una gomma vulcanizzabile a zolfo, di un sale di metil trialchil ammonio che ha la seguente formula:



nella quale R^1 , R^2 e R^3 sono indipendentemente radicali alchilici con un numero di atomi di carbonio da 8 a 10 e M è scelto in un gruppo che consiste di Cl, Br, CH_3SO_4 and HSO_4 . In una realizzazione, viene utilizzato un solo accelerante, ad esempio una sulfenammide. In un'altra realizzazione, può essere utilizzata la combinazione di due o più acceleranti, quali una guanidina, un ditiocarbammato o un tiurame. L'aggiunta del sale di metil trialchil ammonio aumenterebbe significativamente la velocità di vulcanizzazione. Questo brevetto appare sostanzialmente analogo a quello precedente. In particolare, il metil trialchil ammonio appare facilmente solubile in una matrice lipofila e può dunque facilmente migrare in una miscela a base di elastomeri idrocarburici, ad esempio elastomeri dienici. Gli esempi fanno riferimento a composizioni a base di solo nero di carbonio. Anche in questo caso, va ricordata la possibile interazione del catione ammonio con i tiolati, con gli effetti ricordati sopra.

Il Brevetto U.S. 6,025,428 descrive una composizione vulcanizzabile con zolfo che contiene silice, con ottimizzazione delle proprietà associate alla presenza di silice, quali abrasione, tenuta sul bagnato e resistenza al rotolamento. Tali proprietà vengono migliorate con l'utilizzo di agenti di dispersione e di accoppiamento della silice, fra i quali un sale di ammonio quaternario che ha la seguente formula:

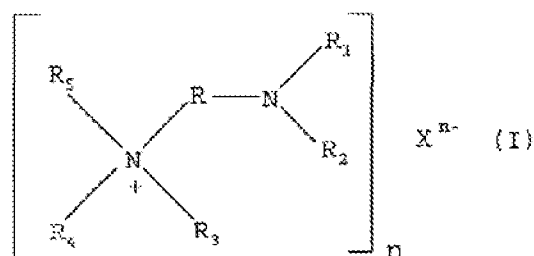


nella quale R^1 , R^2 , R^3 and R^4 , che possono essere uguali o diversi, sono alchili, arili e

poliossietilene e X è un alogeno. Con l'utilizzo del sale di ammonio riportato nella formula generale, viene ridotto il ritardo nella vulcanizzazione dovuto alla presenza della silice. Un ulteriore vantaggio riportato è che un accelerante secondario quale la difenil guanidina non dovrebbe più essere necessario. In questo brevetto, agenti di dispersione e di accoppiamento della silice sono dunque Sali di ammonio, caratterizzati dalla presenza di radicali alchilici o arilici oppure poli(ossialchileni) come sostituenti dell'azoto. Come dimostrato dagli esempi riportati nel testo del brevetto, i radicali alchilici provocano una sostanziale diminuzione dei valori di viscosità ed anche di moduli ad alto allungamento. Ciò sta a significare che i radicali alchilici agiscono da plastificanti della miscela. Dunque, pur in presenza di un minore effetto Payne, caratteristica positiva, la miscela si trova a soffrire per la riduzione dei moduli. Ciò accade anche quando un sostituito dell'atomo di azoto è la catena poli-ossi-alchilenica. Inoltre questo ultimo tipo di sostituito è noto per accelerare le mescole. Se questo effetto può essere desiderato durante la vulcanizzazione è sicuramente negativo durante il processing della miscela. Peraltro, dati di incipiente reticolazione a temperature tipiche del processing (il test tradizionale viene condotto a 127°C) non vengono riportati. Infine, anche in questo caso, va ricordata la possibile interazione del catione ammonio con i tiolati, con gli effetti ricordati sopra.

Nella domanda di brevetto WO 20004 052983 A1 si descrive una composizione elastomerica che comprende come accelerante secondario almeno un sale di ammonio quaternario che comprende almeno un atomo di azoto non ionico. L'aggiunta di tale sale di ammonio fornisce, anche nella sostanziale assenza di un accelerante secondario, una miscela reticolata che ha buone proprietà meccaniche (sia statiche che dinamiche), mantenendo un'accettabile velocità di vulcanizzazione.

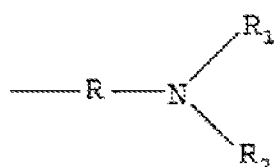
La formula generale del sale di ammonio quaternario è la seguente:



nella quale:

R rappresenta un gruppo alchenilico C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchilidenico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo arilico C₆-C₁₈, un gruppo alchilarilico C₇-C₂₀, tutti questi gruppi contenenti, opzionalmente, altri eteroatomi. R₁ ed R₂, che possono essere identici o differenti,

rappresentano un gruppo alchenilico C_1-C_{22} lineare o ramificato, alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico C_6-C_{18} ; un gruppo alchilarilico C_7-C_{20} . R_1 e R_2 , possono anche formare con l'atomo di azoto un anello che può contenere un secondo eteroatomo. R_3 , R_4 e R_5 , che possono essere identici o differenti rappresentano un gruppo alchenilico C_1-C_{22} lineare o ramificato, alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico C_6-C_{18} ; un gruppo alchilarilico C_7-C_{20} , un gruppo avente la seguente formula:



nella quale R, R_1 e R_2 hanno lo stesso significato riportato prima e due fra R_3 , R_4 e R_5 , insieme con l'atomo di azoto con il quale sono legati, possono formare un eterociclo C_5-C_{18} che può contenere un secondo eteroatomo. X^{n-} rappresenta un anione organico o inorganico, n rappresenta 1, 2 o 3.

Tale accelerante secondario porta, nella propria struttura molecolare, due principi attivi in vulcanizzazione. Sicuramente l'azoto non ionico, ma anche l'azoto ionico. Le molecole rivendicate appaiono sicuramente compatibili e solubili nella miscela elastomerica, con possibilità dunque di migrazione. Questa possibilità appare particolarmente pronunciata quando il contro-ione è l'acido stearico. Inoltre, la presenza di due gruppi funzionali attivi può rendere problematica la processabilità della miscela, favorendo un'incipiente vulcanizzazione a bassa temperatura e comunque può favorire una reticolazione prematura, con tempi di induzione troppo bassi, alla temperatura decisa per la vulcanizzazione.

Nel Brevetto US 7,795,356 B2, pubblicato in data 14 settembre 2010, viene presentata una composizione gommosa che comprende un composto chimico avente lo scheletro di una piperidina, utilizzato al fine di migliorare la disperdibilità della silice e la velocità di vulcanizzazione, la rinforzabilità e le proprietà viscoelastiche della composizione gommosa, senza utilizzare DPG o diminuendo la quantità di DPG. In particolare, la disperdibilità della silice viene studiata attraverso prove dinamico-meccaniche applicando sforzi sinusoidali a taglio e misurando la diminuzione del modulo elastico fra 0.28% e 100% di allungamento. Come proprietà viscoelastica, viene considerato il rapporto fra il modulo viscoso ed il modulo elastico, ovvero sia la tangente dell'angolo δ ($\tan\delta$) a 60°C. La composizione gommosa è concepita per applicazioni in uno pneumatico. Il composto avente lo scheletro della piperidina è anche utilizzato al fine di ridurre la migrazione dell'accelerante secondario in una parte adiacente dello pneumatico. Il composto chimico avente lo scheletro di una piperidina appare

simile ad una guanidina. Infatti, grazie alla coniugazione, i doppietti degli azoti sono delocalizzati. Allorquando non vi sia altro gruppo funzionale oltre all'azoto, si può ipotizzare la migrazione della molecola nella matrice lipofila.

Il Brevetto US 7,923,493 B2, pubblicato in data 12 aprile 2011, presenta una composizione gommosa che comprende un'ammina terziaria caratterizzata dal fatto che l'azoto dell'ammina terziaria appartiene ad un composto ciclico, come in 1-azabibciclo[2,2,2](chinuclidina). Tale composizione ha il fine di migliorare le proprietà allo stato non vulcanizzato, quali la viscosità Mooney e la resistenza allo scorch e le proprietà allo stato vulcanizzato quali le proprietà viscoelastiche, la resistenza all'abrasione, senza la necessità di utilizzare la DPG o diminuendo la quantità di DPG. Tale Brevetto è la continuazione del Brevetto precedente. Possono dunque essere fatti i medesimi commenti.

Nell'articolo "Alternative Secondary Accelerator for Silica-Filled Natural Rubber Formulations" pubblicato su Kautschuk Gummi und Kunststoffe nel numero di settembre del 2013 viene utilizzato un ditiofosfato (DTP). Due esempi di ditiofosfato vengono riportati: bis-(etilesil tiofosforil)polisolfuro e dibutilditiofosfato sale di zinco. Si riporta che tali composti mostrano una buona efficienza nel migliorare le proprietà di una miscela a base silice quando viene utilizzato come accelerante secondario in combinazione con una sulfenammide come accelerante primario. Si riporta anche che il DTP è più reattivo di DPG e dà meno reversione, dovendosene utilizzare una minore quantità ed ottendendo migliore resistenza all'invecchiamento della miscela. Si riporta un aumento di bound rubber con una diminuzione di Effetto Payne e viene postulata l'abilità di DTP di fungere come agente di accoppiamento. DTP e DPG vengono utilizzati in quantità pari a 1.4 e 2.0 % peso, rispetto al contenuto di silice. Purtroppo, guardando la scheda di sicurezza del bis-(etilesil tiofosforil)polisolfuro si legge che può causare reazioni cutanee allergiche e che è tossico per la vita acquatica, con effetti a lungo termine. Nel caso del dibutilditiofosfato sale di zinco si legge che può causare irritazioni della pelle, serie irritazioni oculari e respiratorie. Inoltre, i ditiofosfati sono acceleranti molto efficaci. E' noto che i ditiofosfati possono consentire di utilizzare tempi più brevi di reticolazione. Sono cioè acceleranti secondari molto attivi. Possono dunque dare problemi dovuti a vulcanizzazione indesiderata o prematura. Inoltre, è noto che i ditiofosfati vengono utilizzati per diminuire la reversione di una miscela. Ciò è dovuto al fatto che essi formano ponti a zolfo corti, che possono però essere problematici per le proprietà a rottura di una miscela. Infatti, maggiore è la quantità relativa di ponti corti, minore sarà l'allungamento a rottura.

Nel Brevetto EP 1939220 B1, sono riportate molecole che contengono un gruppo funzionale.

Tale gruppo funzionale è un'ammina primaria. Nella rivendicazione 10 di questo Brevetto vengono citate le seguenti molecole: 2-amminoetanolo, *N*-(3-aminopropil)-*N,N*-diethanolammina, 2-ammino-2-metil-1-propanolo, 2-ammino-1-butanolo, 2-ammino-2-etil-1,3-propandiolo, 2-ammino-2-metil-1,3-propandiolo, tris(idrossimetil)-amminometano, o 2-ammino-2-idrossimetil-1,3-propandiolo, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, *N*-methylethanolamine, *N,N*-dimethylethanolamine, *N,N*-dibutylethanolamine, *N,N*-diethylethanolamine, *N*-methyl-*N,N*-diethanolamine, 2-amino-2-methylpropanol. Nel Brevetto queste molecole vengono utilizzate per modificare i terminali di catena di polimeri prodotti mediante polimerizzazione anionica vivente. In particolare, il polimero vivente viene terminato con alcossi-silani e quindi tali alcossi-silani, diventati terminali di catena, vengono modificati con le molecole appena citate. I polimeri così modificati vengono utilizzati in composizioni elastomeriche contenenti silice, per applicazioni negli pneumatici. Viene citata la migliore dispersione della silice, con più bassa isteresi ad alta *T* e più alta isteresi a bassa *T*. Il polimero che viene terminato dapprima con alcossi-silani e quindi con le molecole contenenti ammine è un copolimero dello stirene con 1,3-butadiene ottenuto mediante polimerizzazione anionica vivente. I copolimeri stirene-butadiene riportati negli esempi hanno peso molecolare medio numerale (*M_n*) pari a 188.9 kg/mol e 202.1 kg/mol. Riportare il valore di *M_n* ha senso, nel caso di polimerizzazioni viventi, poiché il peso molecolare è pressoché monodisperso. E' dunque evidente che la molecola appartenente alla lista citata sopra si trova al termine di un lunga catena polimerica, cioè è presente nel polimero e, di conseguenza nella miscela, in quantità molto piccola. Per dare una dimensione quantitativa a questa affermazione è sufficiente considerare il polimero riportato negli esempi 1 e 2 del Brevetto. Ai 400 grammi di copolimero stirene-butadiene modificato con orto silicato tetraetile vengono legati 0,211 grammi di etanolammina. Ciò vuol dire che se si utilizzano in miscela 100 phr di questo polimero, come viene fatto nell'esempio 5, vengono utilizzate 0,053 phr di etanolammina. Nell'arte nota delle mescole elastomeriche a base silice è noto che è sufficiente avere terminali di catena polari, anche nel caso di polimeri di alto peso molecolare, per ridurre in modo apprezzabile il reticolo della silice e dunque la dissipazione di energia. E' altresì noto che tali quantità non possono influenzare in alcun modo i parametri della vulcanizzazione. Dunque, le molecole riportate sopra, elencate nella rivendicazione 10 del Brevetto EP 1939220 B1, se utilizzate come terminali di catene di polimeri quali un copolimero di stirene e 1,3-butadiene, nella quantità prima riportata, non possono promuovere una vulcanizzazione più rapida.

Una delle molecole appena discusse, il tris(idrossimetil)amminometano, è stata utilizzata

nell'arte nota per composizioni che contengano anche elastomeri, per applicazioni lontane dallo scopo della presente invenzione. Ad esempio, in CN 104629116 (2015), gomma nitrile modificata viene utilizzata per ricopertura di cavi, con quantità di tris(idrossimetil)amminometano fra 1 e 1.4 parti in peso. In CN 104140574 (2014), una composizione comprendente gomma isoprene, gomma cloroprene e gomma poliuretanica viene utilizzata per resistenza al calore. In CN 103865125 (2014), una miscela di elastomero poliolefinico, acrilato modificato con silicone e poli(vinilcloruro) viene utilizzata come gomme da utilizzarsi in motori.

Sarebbe desiderabile poter disporre di una composizione elastomerica vulcanizzabile comprendente un accelerante secondario che potesse essere utilizzato in combinazione con la sola sulfenammide, evitando completamente l'utilizzo di una guanidina.

Sarebbe inoltre desiderabile poter avere una vulcanizzazione rapida della composizione elastomerica, ma anche un tempo cosiddetto di scorch non breve.

Sarebbe altresì desiderabile che il composto chimico che costituisce l'accelerante secondario nella composizione elastomerica vulcanizzabile potesse favorire la dispersione della silice, favorendo dunque un minore effetto Payne.

Sarebbe ancora desiderabile che il composto chimico che costituisce l'accelerante secondario migrasse con difficoltà nella composizione elastomerica vulcanizzabile. A tale fine, sarebbe desiderabile che il composto chimico che costituisce l'accelerante secondario avesse una struttura che contenga almeno un ulteriore gruppo funzionale oltre al gruppo funzionale che svolge la funzione di accelerare la reticolazione. Questo ulteriore gruppo funzionale dovrebbe essere in grado di ancorare stabilmente la molecola di accelerante secondario ad un supporto che non sia in grado di migrare nella miscela, ad esempio la silice. Per interagire in modo efficace con la silice, questo ulteriore gruppo funzionale dovrebbe contenere atomi di ossigeno.

Riassumendo, la molecola che dovrebbe fungere da accelerante secondario dovrebbe idealmente essere una cosiddetta molecola "Janus", nel senso di avere in essa due parti che svolgano funzioni diverse.

Sarebbe anche desiderabile che tale accelerante secondario potesse essere scelto in una famiglia di composti chimici e sarebbe quindi desiderabile che variando la composizione e la struttura chimica dei composti che appartengono a questa famiglia fosse possibile modulare il comportamento in vulcanizzazione dell'accelerante secondario.

Sarebbe inoltre desiderabile che il composto chimico da utilizzarsi come accelerante secondario fosse un composto naturale e che i suoi derivati potessero essere ottenuti

attraverso reazioni con reagenti non tossici e non nocivi, di origine naturale, sintetizzati attraverso reazioni ed impianti semplici con bassi costi di gestione.

Sarebbe infine desiderabile che la composizione elastomerica potesse essere utilizzata per applicazioni che richiedono importanti proprietà dinamico-meccaniche, quali quelle richieste alle mescole per pneumatici.

Uno scopo della presente invenzione è pertanto quello di provvedere una composizione elastomerica vulcanizzabile che contenga un composto chimico in grado di fungere da accelerante secondario nei processi di vulcanizzazione, ovvero che sia in grado di accelerare la reazione di vulcanizzazione.

Ancora uno scopo della presente invenzione è ottenere composizioni elastomeriche vulcanizzabili prive di guanidina o di suoi derivati.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è ottenere un'efficace dispersione della silice nella composizione elastomerica vulcanizzabile, riducendo la componente viscosa della mescola e dunque il suo effetto Payne.

Un altro scopo della presente invenzione è preparare una composizione elastomerica vulcanizzabile nella quale il composto chimico utilizzato come accelerante secondario migri con difficoltà.

Ancora uno scopo della presente invenzione è senz'altro definire una classe di composti chimici che possano essere utilizzati come acceleranti secondari di una composizione elastomerica vulcanizzabile, potendo mutare il loro comportamento e dunque potendo ottimizzare le proprietà della composizione elastomerica in vista delle applicazioni, attraverso la modifica della struttura chimica dei composti che appartengono alla citata classe.

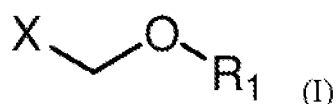
Un altro scopo della presente invenzione è individuare composti chimici naturali, che possano fungere da acceleranti secondari di una composizione elastomerica vulcanizzabile.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è poter ottenere i composti chimici che appartengono alla classe di composti chimici che possono essere utilizzati come acceleranti secondari di mescole elastomeriche vulcanizzabili, attraverso reazioni semplici, che utilizzino reagenti né tossici né nocivi, che preferenzialmente siano di origine naturale.

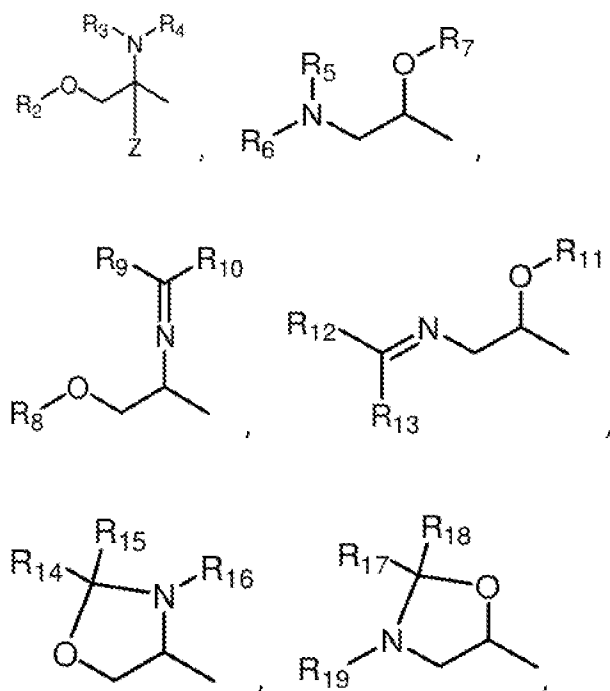
Ancora uno scopo della presente invenzione è preparare mescole elastomeriche che possano trovare applicazioni che richiedono importanti proprietà dinamico-meccaniche, quali quelle richieste alle mescole per pneumatici.

Questi ed altri scopi della presente invenzione vengono raggiunti mediante una composizione elastomerica vulcanizzabile comprendente almeno un elastomero dienico, almeno una carica rinforzante, almeno un sistema di vulcanizzazione a base di zolfo, ed almeno un composto di

formula (I)



in cui detto composto di formula (I) è presente in quantità da 0,3 phr a 20 phr, ed in cui X è scelto nel gruppo costituito da:



in cui:

R₁, R₂, R₇, R₈, R₁₁, R₁₆ ed R₁₉ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchenile o alchinile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, arile, alchil-arile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchenil-arile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, alchinil-arile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, eteroarile;

almeno uno fra R₃ e R₄ ed almeno uno fra R₅ e R₆ è idrogeno;

solo uno fra R₃ e R₄ e solo uno fra R₅ e R₆ può essere acile, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato;

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile;

R₉ ed R₁₀ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, con la

condizione che:

- R_9 ed R_{10} non siano contemporaneamente idrogeno;

oppure R_9 ed R_{10} possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;
- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di carbonio del gruppo imminico;

oppure R_9 ed R_{10} possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R_{12} ed R_{13} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato: non possono essere contemporaneamente idrogeno con la condizione che:

- R_{12} ed R_{13} non sono contemporaneamente idrogeno;

oppure R_{12} ed R_{13} possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;
- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di Carbonio del gruppo imminico;

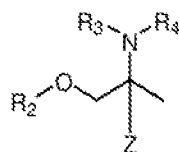
oppure R_{12} ed R_{13} possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato purchè non ramificato su C_1 , alchenile o alchinile C_2-C_{22} lineare o ramificato, alchil-arile con alchile che può essere C_1-C_{22} lineare o ramificato con gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchenil-arile con alchenile C_2-C_{22} lineare o ramificato e gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchinil-arile con alchinile C_2-C_{22} lineare o ramificato e gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato;

oppure R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} formano cicli a 5 e 6 atomi di carbonio.

Preferibilmente la composizione elastomerica secondo la presente invenzione comprende un composto di formula (I) in cui R₁ è un atomo di idrogeno.

Preferibilmente la composizione elastomerica secondo la presente invenzione comprende un composto di formula (I) in cui X è



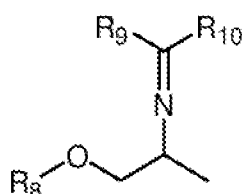
in cui R₂, può essere scelto nel gruppo costituito da: H, CH₃, CH₂(CH₂)_nCH₃ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

R₃ ed R₄ sono idrogeno.

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile;

Ancor più preferibilmente R₂ è idrogeno.

oppure X è

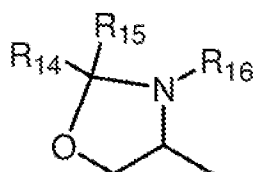


in cui R₉ e R₁₀ formano policicli fusi formati da un numero di atomi di carbonio da 7 a 9

ed in cui R₈ è scelto nel gruppo costituito da: H, CH₃, CH₂(CH₂)_nCH₃ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

oppure in cui R₉ è H, R₁₀ è CH o CH-C₆H₅ ed R₈ è scelto nel gruppo costituito da: H, CH₃, CH₂(CH₂)_nCH₃ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

oppure X è



in cui R₁₄ e R₁₅ possono essere uguali o diversi fra di loro e sono scelti nel gruppo costituito da: CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂CH(CH₃)₂;

ed in cui R₁₆ è scelto nel gruppo costituito da: H, CH₃, CH₂(CH₂)_nCH₃ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9.

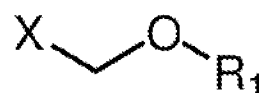
Per elastomero dienico si intende un elastomero che deriva da un monomero che contiene due doppi legami. In particolare, i due doppi legami nel monomero sono coniugati. Il polimero che si viene a formare per polimerizzazione di un monomero dienico che contiene due doppi

legami coniugati, contiene doppi legami nella catena polimerica principale, laddove per catena polimerica principale si intende la sequenze di atomi di carbonio più lunga.

Secondo la nomenclatura IUPAC, si definiscono composti ciclici fusi gli idrocarburi alifatici ciclici saturi o insaturi costituiti da due soli anelli, che hanno due o più atomi di carbonio in comune. Un atomo di carbonio in comune tra i due cicli costituisce un punto di fusione. Due anelli fusi hanno 2 atomi di carbonio in comune (ovverosia due punti di fusione), che possono essere connessi fra di loro da uno o più atomi di carbonio, che sono detti “teste di ponte”. I composti biciclici alifatici che hanno un solo atomo di carbonio in comune sono detti “spirani”. Il carbonio che lega i due cicli è detto “atomo spiro”.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è quello di provvedere un accelerante secondario per processi di vulcanizzazione di composizioni elastomeriche comprendenti almeno un elastomero dienico, almeno una carica rinforzante ed almeno un sistema di vulcanizzazione a base di zolfo.

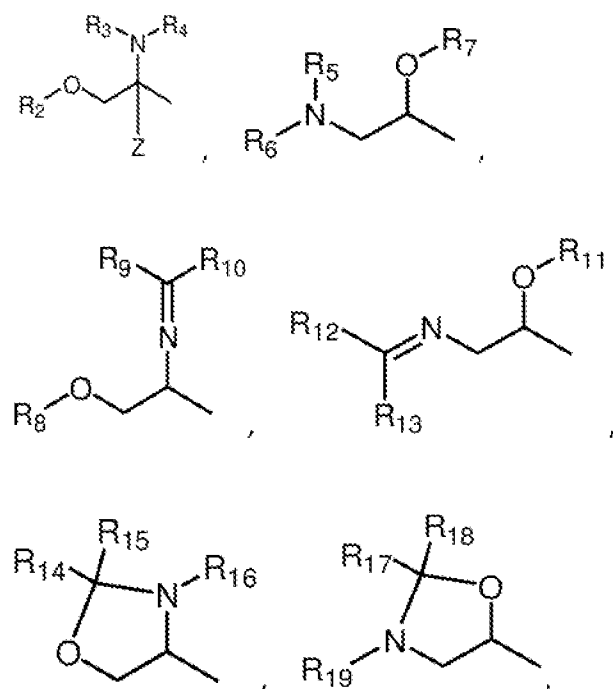
Tale scopo viene raggiunto mediante l'uso di un composto di formula (I)



come accelerante per la vulcanizzazione di composizioni elastomeriche

(I)

in cui X è scelto nel gruppo costituito da:



in cui:

R₁, R₂, R₇, R₈, R₁₁, R₁₆ ed R₁₉ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da:

idrogeno, alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato, alchenile o alchinile C_2-C_{22} lineare o ramificato, arile, alchil-arile C_1-C_{22} lineare o ramificato, alchenil-arile C_2-C_{22} lineare o ramificato, alchinil-arile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C_3-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato, eteroarile;

almeno uno fra R_3 e R_4 ed almeno uno fra R_5 e R_6 è idrogeno;

solo uno fra R_3 e R_4 e solo uno fra R_5 e R_6 può essere acile, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C_3-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato;

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile;

R_9 ed R_{10} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato, con la condizione che:

- R_9 ed R_{10} non sono contemporaneamente idrogeno;

oppure R_9 ed R_{10} possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;
- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di carbonio del gruppo imminico;

oppure R_9 ed R_{10} possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R_{12} ed R_{13} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato: non possono essere contemporaneamente idrogeno con la condizione che:

- R_{12} ed R_{13} non sono contemporaneamente idrogeno;

oppure R_{12} ed R_{13} possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è

5 o 6;

- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di Carbonio del gruppo imminico;

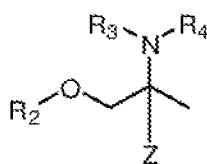
oppure R_{12} ed R_{13} possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato purchè non ramificato su C_1 , alchenile o alchinile C_2-C_{22} lineare o ramificato, alchil-arile con alchile che può essere C_1-C_{22} lineare o ramificato con gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchenil-arile con alchenile C_2-C_{22} lineare o ramificato e gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchinil-arile con alchinile C_2-C_{22} lineare o ramificato e gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato;

oppure R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} formano cicli a 5 e 6 atomi di carbonio.

Preferibilmente R_1 è un atomo di idrogeno.

Preferibilmente X è



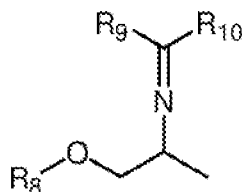
in cui R_2 , può essere scelto nel gruppo costituito da: H, CH_3 , $CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

R_3 ed R_4 sono idrogeno.

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile;

Ancor più preferibilmente R_2 è idrogeno;

oppure X è



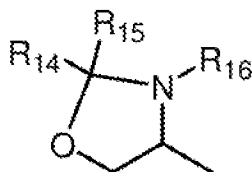
in cui R_9 e R_{10} formano policicli fusi formati da un numero di atomi di carbonio da 7 a 9

ed in cui R_8 è scelto nel gruppo costituito da: H, CH_3 , $CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

oppure in cui R_9 è H, R_{10} è CH o $CH-C_6H_5$ ed R_8 è scelto nel gruppo costituito da: H,

CH_3 , $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

oppure X è



in cui R_{14} e R_{15} possono essere uguali o diversi fra di loro e sono scelti nel gruppo costituito da: CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

ed in cui R_{16} è scelto nel gruppo costituito da: H , CH_3 , $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9.

Uno scopo ulteriore della presente invenzione è quello di ottenere un processo di vulcanizzazione rapido ed efficace, caratterizzato da una veloce vulcanizzazione della composizione elastomerica in presenza di un tempo di scorch non breve.

Tale scopo viene raggiunto mediante un processo per vulcanizzazione di composizioni elastomeriche comprendente le seguenti fasi:

-mescolare almeno un elastomero dienico, almeno un sistema di vulcanizzazione contenente zolfo, almeno una carica rinforzante, almeno un accelerante scelto nel gruppo costituito da tiazoli, sulfenammidi, xantogenati, in quantità compresa tra 0,1 e 10 phr, preferibilmente in quantità compresa tra 0,5 e 5 phr ed almeno un accelerante di formula (I), in cui detto composto di formula (I) è presente in quantità da 0,3 phr a 20 phr;

-scaldare la mescola ad pressione da 5×10^5 a 20×10^5 Pa, preferibilmente da 13×10^5 a 18×10^5 Pa, e ad una temperatura compresa tra 120 e 200°C, preferibilmente fra 140°C e 180°C, per un tempo compreso tra 5 e 200 minuti, preferibilmente 10 e 40 minuti.

Secondo la presente descrizione il termine “phr” indica le parti in peso di un dato componente della composizione elastomerica per 100 parti in peso dell’elastomero.

Ancora uno scopo della presente invenzione è quello di provvedere uno pneumatico per ruote di veicoli comprendente una composizione elastomerica vulcanizzabile secondo la presente invenzione.

Tale scopo viene raggiunto mediante uno pneumatico comprendente almeno un semilavorato realizzato mediante la composizione elastomerica vulcanizzabile comprendente un composto di formula (I) secondo quanto precedentemente descritto.

Preferibilmente nello pneumatico secondo la presente invenzione il semilavorato è una fascia battistrada.

Preferibilmente nello pneumatico secondo la presente invenzione il semilavorato

comprendente la composizione elastomerica vulcanizzabile comprende silice.

Con il termine “accelerante primario” si intende un composto chimico che aumenta la velocità di vulcanizzazione di una composizione elastomerica, in modo tale da ottenere un grado di reticolazione sufficiente per le proprietà richiesta alla composizione elastomerica reticolata, in un tempo industrialmente accettabile.

Con il termine “accelerante secondario” si intende un composto chimico che aumenta apprezzabilmente la velocità di vulcanizzazione di una composizione elastomerica che già contenga un “accelerante primario”.

Preferibilmente, l’elastomero dienico secondo la presente invenzione può essere scelto fra quelli normalmente utilizzati nelle composizioni elastomeriche reticolate a zolfo. Tale elastomero dienico contiene insaturazioni nella catena polimerica ed ha una temperatura di transizione vetrosa (T_g) generalmente inferiore a 20°C, preferibilmente nell’intervallo fra 0°C e -90°C. Tale elastomero dienico può essere di origine naturale oppure prodotto in un reattore per la sintesi di polimeri, utilizzando una tecnologia che lavori in soluzione, oppure in emulsione oppure in fase gas. I monomeri che vengono polimerizzati sono una o più diolefine coniugate, opzionalmente miscelati con almeno un comonomero selezionato fra monovinilareni e/o comonomeri polari che hanno da 8 a 20 atomi di carbonio. Il comonomero selezionato fra monovinilareni e/o comonomeri polari che hanno da 8 a 20 atomi di carbonio è preferibilmente in quantità non superiore al 60% in peso.

La diolefina coniugata ha un numero di atomi di carbonio fra 4 e 12, preferibilmente fra 4 e 8 e può essere scelta, per esempio, in un gruppo composto da: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 3-butil-1,3-octadiene, 2-fenil-1,3-butadiene, o miscele di essi. 1,3-butadiene ed isoprene sono particolarmente preferiti.

I monovinilareni, che possono essere opzionalmente usati come comonomeri, generalmente contengono da 8 a 20, preferibilmente da 8 a 12 atomi di carbonio e possono essere scelti fra: stirene, 1-vinilnaftalene; 2-vinilnaftalene; vari alchili, cicloalchili, arili, alchilarili o derivati arilalchili dello stirene quali, per esempio, 1-metilstirene, 3-metilstirene, 4-propilstirene, 4-cicloesilstirene, 4-dodecilstirene, 2-etil-4-benzilstirene, 4-p-tolilstirene, 4-(4-fenilbutil)stirene, o miscele di essi. Tra questi è preferito lo stirene.

I comonomeri polari che possono essere opzionalmente usati sono, ad esempio, selezionati fra: vinilpiridina, vinilchinolina, acido acrilico ed esteri dell’acido acrilico, nitrili o miscele di questi comonomeri. Esempi di esteri acrilici sono: metil acrilato, etil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, acrilonitrile.

Preferibilmente, l’elastomero dienico secondo la presente invenzione è scelto nel gruppo

costituito da: poli(1,4-cis-isoprene), sia gomma naturale che polimero sintetico, poli(3,4-isoprene), poli(butadiene) (in particolare poli(butadiene) con alto tenore di unità 1,4-cis), opzionalmente copolimeri isoprene/isobutene alogenati quali ad esempio la gomma butile alogenata, in particolare la gomma cloro butile e bromo butile, copolimeri 1,3-butadiene/acrilonitrile, copolimeri stirene/1,3-butadiene, copolimeri stirene/isoprene/1,3-butadiene, copolimeri stirene/1,3-butadiene/acrilonitrile o miscele di questi polimeri.

La composizione elastomerica secondo la presente invenzione può inoltre contenere perlomeno un elastomero di una o più mono-olefine. Le mono-olefine possono essere selezionate fra: etilene e 1-olefine che contengano da 3 a 12 atomi di carbonio, quali, ad esempio, propilene, 1-butene, 1-pentene, 1-esene, 1-ottene, o miscele di queste mono-olefine. L'elastomero di una o più mono-olefine può contenere un diene, che generalmente contiene da 4 a 20 atomi di carbonio ed è preferibilmente selezionato fra: 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-esadiene, 1,4-cicloesadiene, 5-etilidene-2-norbornene, 5-metilene-2-norbornene, vinilnorbornene o miscele di questi dieni. Il diene può essere opzionalmente alogenato.

Tra questi elastomeri di una o più mono-olefine, i seguenti sono i preferiti: copolimeri etilene/propilene (EPR) o copolimeri etilene/propilene/diene (EPDM), poli(isobutene).

La composizione elastomerica può anche contenere un elastomero, dienico o a base di monomeri non dienici, funzionalizzato per reazione con un adatto agente di terminazione o agenti di accoppiamento. In particolare, il polimero elastomerico dienico può essere ottenuto per polimerizzazione anionica promossa da un iniziatore organometallico (in particolare un alchil-litio) e terminata per reazione con adatti agenti di terminazione o agenti di accoppiamento quali, per esempio, epossidi, composti carbonilici come ad esempio cicloesanone e benzofenone, sostituiti o non sostituiti, immine, carbodiimidi, alogenuri di alchil-stagno, alcossisilani o arilossisilani.

Preferibilmente, il composto chimico di formula (I) secondo la presente invenzione, può essere aggiunto alla composizione elastomerica come tale oppure supportato su un supporto quale, ad esempio, silice, allumina, nero di carbonio oppure disperso in una matrice polimerica in modo da poterlo ottenere in forma suddivisa.

Secondo la presente invenzione l'accelerante può essere supportato su un supporto inerte facendo ricorso alle tecniche normalmente utilizzate nel settore delle gomme.

Ad esempio, può essere preparata una sospensione contenente l'accelerante, il supporto ed un solvente, che può quindi essere allontanato per evaporazione a pressione ridotta. Questa metodologia può essere utilizzata in un laboratorio. Oppure, si può applicare una metodologia più tipicamente industriale. In un estrusore vengono alimentati l'accelerante e la sostanza che

funge da supporto. Inoltre per favorire l'omogenea dispersione relativa è noto aggiungere una sostanza disperdente, tipicamente un polimero amorfo alla miscela.

Il composto chimico di formula (I) può essere reperito in commercio, può essere estratto da fonti naturali oppure può essere sintetizzato autonomamente. Ad esempio, il 2-amino-1,3-propandiolo può essere acquistato oppure sintetizzato a partire dal glicerolo oppure può essere ottenuto per fermentazione dalla canna da zucchero.

Composti secondo la formula (I) utilizzabili come acceleranti nella composizione elastomerica secondo l'invenzione sono:

2-ammino-1,3-propandiolo, 3-Amino-1,2-propan diolo, Tris(idrossimetil)aminometano, 2-Amino-2-metil-1,3-propan diolo, 2-Amino-2-etil-1,3-propan diolo, e loro amidi di acidi carbossilici.

N-(1,3-diidrossipropil)-propionamide, N-(1,3-diidrossipropil)-etanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-butanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-pentanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-esamide, N-(1,3-diidrossipropil)-eptanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-ottanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-nonanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-decanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-undecanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-dodecanamide, N-(1,3-diidrossipropil)-stearylammide
1,3-dimetossi-2-propanammmina, 1,3-dietossi-2-propanammmina.

2-(1-fenil-etilidenammino)-propan-1,3-diolo, 2-(1-fenil-propilidenammino)-propan-1,3-diolo
2-(1,7,7-trimetilbiccio[2.2.1] eptan-2-ilideneammino)propan-1,3-diolo.

2-(3-(fenilalliliden)amino)propan-1,3-diolo (2,2-dimetilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-dietilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-metil-etil-ossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-metil-propilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-metil-isopropilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-metil-butilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-metil-isobutilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-di-propilossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-di-isopropilossazolidin-4-il)metanolo, (2-spirocicloesil-ossazolidin-4-il)metanolo, (2,2-dimetilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-dietilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-metil-etil-ossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-metil-propilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-metil-isopropilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-metil-butilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-metil-isobutilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-di-propilossazolidin-5-il)metanolo, (2,2-di-isopropilossazolidin-5-il)metanolo, (2-spirocicloesil-ossazolidin-5-il)metanolo.

Secondo un'applicazione preferita, il composto chimico di formula (I) è preferibilmente presente nella composizione elastomerica in quantità da 0,4 a 10 phr, più preferibilmente da 0,5 phr a 5 phr.

La composizione elastomerica secondo la presente invenzione è priva di ulteriori acceleranti

secondari, diversi dal composto di formula (I), quali ad esempio guanidine, tiurami, ditiocarbanmati, tio-uree, sali di ammonio. In particolare la composizione elastomerica è priva di difenilguanidina (DPG).

La composizione elastomerica è adatta ad essere vulcanizzata con sistemi a base di zolfo, comunemente usati per elastomeri dienici. A questo fine, viene incorporato nella composizione elastomerica un agente vulcanizzante a base di zolfo, insieme con gli acceleranti. L'agente vulcanizzante viene aggiunto alla composizione elastomerica dopo che sia stata realizzata la masticazione degli elastomeri e l'eventuale aggiunta di cariche rinforzanti (prima fase di miscelazione). L'agente vulcanizzante viene dunque aggiunto in una seconda fase oppure in una fase successiva (terza fase), dopo che siano stati aggiunti gli altri ingredienti tipici di una composizione elastomerica. Comunque, nella fase nella quale l'agente vulcanizzante e gli acceleranti vengono aggiunti, la temperatura viene mantenuta inferiore a 120°C, preferibilmente a 100°C, al fine di evitare fenomeni indesiderati di vulcanizzazione prematura. L'accelerante secondario della presente invenzione può essere aggiunto alla composizione elastomerica in una qualsiasi delle fasi citate, preferibilmente nella seconda o nella terza fase.

L'agente vulcanizzante che può essere vantaggiosamente utilizzato è lo zolfo oppure molecole che contengono zolfo, solitamente denominate come donatori di zolfo, insieme ad acceleranti ed attivanti noti al tecnico medio dell'arte. Lo zolfo può essere utilizzato nella sua forma cristallina ortorombica oppure come zolfo polimerico. Preferibilmente, lo zolfo può essere compreso in un intervallo da 0,5 a 10 phr, preferibilmente da 0.8 a 5 phr, più preferibilmente da 1 phr a 3 phr. Preferibilmente, le molecole contenenti zolfo possono essere comprese nell'intervallo 0,5 a 10 phr, preferibilmente da 0.8 a 5 phr, più preferibilmente da 1 phr a 3 phr.

Secondo un'applicazione preferita, la composizione elastomerica può comprendere almeno un accelerante primario. Esempi di detto accelerante primario sono: tiazoli quali ad esempio, il 2 mercaptobenzotiazolo (MBT), il sale di zinco del 2 mercaptobenzotiazolo (ZMBT), il 2-mercaptobenzotiazolodisolfuro (MBTS), 2,4-dinitrofenilmercaptobenzotiazolo; sulfenammidi quali ad esempio, la N-cicloesil-2-benzotiazolsulfenammide (CBS), la N,N'-dicicloesil-2-benzotiazolsulfenammide (DCBS), la N t-butil-2-benzotiazilsulfenammide (TBBS), N ossidietilen-2-benzotiazilsulfenammide (OBS); xantogenati come ad esempio lo isopropilxantogenato di zinco (ZIX), il butilxantogenato di zinco (ZBX), l'isopropilxantogenato di sodio (NaIX), il dibutilxantogenato disolfuro (DBX); o miscele di essi. Preferibilmente vengono usate le sulfenammidi e più preferibilmente vengono usate la N

cicloesil-2-benzotiazilsulfenammide (CBS) e la N t-butil-2-benzotiazilsulfenammide (TBBS). Preferibilmente, l'accelerante primario è presente nella composizione elastomerica in quantità da 0.1 phr a 10 phr, preferibilmente da 0.5 a 5 phr.

La composizione elastomerica oggetto della presente invenzione inoltre può vantaggiosamente comprendere una carica rinforzante. Detta carica rinforzante può essere scelta fra quelle comunemente utilizzate per manufatti elastomerici reticolati, quali ad esempio il nero di carbonio, la silice, l'allumina, gli alluminosilicati, il calcio carbonato il caolino o miscele di queste cariche. Preferibilmente detta carica rinforzante è nero di carbonio o silice.

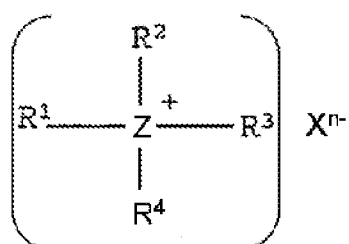
I tipi di nero di carbonio che possono essere utilizzati secondo la presente invenzione possono essere scelti fra quelli che hanno un'area superficiale non inferiore a 20 m²/g, preferibilmente non inferiore a 40 m²/g, determinata secondo il metodo dell'assorbimento di azoto, denominato metodo BET (Brunauer/Emmet/Teller), metodo condotto applicando il metodo ISO standard 5794/1. Un metodo ulteriore per determinare l'area superficiale è il metodo CTAB absorption, come descritto in ISO standard 6810.

La silice utilizzata secondo la presente invenzione può essere pirogenica o, preferibilmente, precipitata, con una area superficiale BET fra 50 m²/g e 500 m²/g, preferibilmente fra 70 m²/g e 200 m²/g.

La carica rinforzante è presente nella composizione elastomerica secondo la presente invenzione in quantità fra 0.1 phr e 200 phr, preferibilmente fra 10 phr e 170 phr.

La carica rinforzante può anche essere scelta fra le cariche normalmente definite come nanocariche, ovverosia cariche che abbiano almeno una dimensione inferiore ai 100 nanometri. Esempi di queste nanocariche sono i composti inorganici a strati. Questi composti inorganici a strati possono essere scelti fra i silicati a strati cosiddetti cationici quali le smectiti. Esempi di smectiti sono: montmorillonite, beidellite, ectorite, saponite, sauconite, vermicolite, halloisite, sericite e miscele di esse. La montmorillonite è particolarmente preferita.

Al fine di rendere questi silicati a strati cationici compatibili con la matrice polimerica idrofobica, si è usi modificare il silicato a strati con un sale di ammonio o di fosfonio organofilo, che ha la seguente formula di struttura:



laddove:

Z è N o P

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , che possono essere identici o differenti, sono preferibilmente alchile C_1 - C_{22} , alchenile o alchinile C_2 - C_{22} lineare o ramificato, arile, alchil-arile C_1 - C_{22} , alchenil-arile C_2 - C_{22} lineare o ramificato, alchinil-arile C_2 - C_{22} , eteroarile;

X^{n-} è un anione quale un cloruro, un solfato o un fosfato;

n è un numero intero pari a 1, 2 o 3.

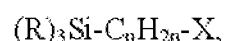
I composti inorganici a strati possono essere scelti fra i composti inorganici cosiddetti anionici quali le idrotalciti.

Al fine di rendere questi composti inorganici a strati anionici compatibili con la matrice polimerica idrofobica, si è usi modificare il silicato a strati con un anione organofilo scelto ad esempio fra acidi grassi saturi ed insaturi che contengono da 8 a 18 atomi di carbonio, quali, ad esempio, l'acido stearico. Il silicato a strati anionico può anche essere modificato con composti quali un mono- o un di-diacido che contenga atomi di zolfo o gruppi funzionali contenenti zolfo che possano reagire durante la reazione di vulcanizzazione. Esempi di questi composti sono: acido mercaptopropionico, acido mercaptoundecanoico, acido di tiodipropionico.

Esempi di nanocariche sono anche gli allotropi del carbonio quali: fullerene, grafene, grafiti con un numero di strati impilati inferiore a 300, preferibilmente inferiore a 100, preferibilmente inferiore a 10, oppure nanotubi di carbonio sia a parte singola che doppia che a parete multipla.

Quando nella composizione elastomerica vi è un silicato come carica rinforzante e questo silicato può essere la silice oppure una nanocarica quale un silicato a strati, la composizione elastomerica può vantaggiosamente incorporare un agente di accoppiamento, capace di legare la silice con l'elastomero insaturo, durante la reazione di reticolazione.

Agenti di accoppiamento che tradizionalmente vengono utilizzati sono quelli basati sul silano che possono essere identificati attraverso la seguente formula:



nella quale:

- i gruppi R, che possono essere identici o differenti, possono essere scelti fra: i gruppi alchile, alcossi o arilossi o far gli atomi di alogeno, con la condizione che perlomeno un gruppo R sia un alcossi o un arilossi.

- n è un intero da 1 a 6 incluso.

- X è un gruppo scelto fra: nitroso, mercapto, amino, epossido, vinile, imide, cloro, -

$(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R)_3$ nel quale m ed n sono interi da 1 a 6 incluso ed i gruppi R sono definiti come sopra descritto.

Fra gli agenti di accoppiamento, sono particolarmente preferiti il bis(3-trietossisililpropil) tertrasolfuro e il bis(3-trietossisililpropil) disolfuro. Questi agenti di accoppiamento possono essere utilizzati come tali o in miscela con un'adatta carica inerte (per esempio nero di carbonio) in modo da facilitare la loro incorporazione nella composizione elastomerica.

La composizione elastomerica può comprendere anche attivatori. Attivatori che sono particolarmente efficaci sono i composti dello zinco, in particolare ZnO, $ZnCO_3$, Sali di zinco di acidi grassi saturi ed insaturi che contengono da 8 a 18 atomi di carbonio, quali, ad esempio, stearato di zinco. Tali acidi grassi vengono preferibilmente formati in situ nella composizione elastomerica, a partire da ZnO ed acidi grassi quali ad esempio l'acido stearico.

La composizione elastomerica può inoltre comprendere altri additivi comunemente utilizzati al fine di donare alla composizione elastomerica le proprietà necessarie per le specifiche applicazioni alle quali è destinata la composizione elastomerica. Per esempio, i seguenti additivi possono essere aggiunti: antiossidanti, agenti anti-invecchiamento, plasticizzanti, adesivi, agenti anti-ozono, resine per modificare le proprietà dinamico-meccaniche, fibre o miscele di alcuni o tutti questi ingredienti.

In particolare, al fine di migliorare la processabilità, può essere utilizzato un plasticizzante selezionato fra olii minerali, olii vegetali, olii sintetici o loro miscele. La quantità di plasticizzante può essere da 2 phr a 100 phr, preferibilmente da 5 phr a 50 phr.

La composizione elastomerica oggetto della presente invenzione può essere preparata miscelando i componenti con le tecniche di miscelazione note allo stato dell'arte. Per esempio, la miscelazione può essere condotta usando un miscelatore aperto a rulli, detto anche calandra, oppure un mescolatore interno del tipo con rotori tangenziali (Banbury) oppure con rotori interpenetranti (Intermix). Oppure può essere utilizzato un estrusore bivate corotante. Può anche essere utilizzato un miscelatore statico. Nell'ambito del processo può anche essere utilizzato un estrusore monovite oppure un estrusore bivate contro-rotante.

Il composto secondo la presente invenzione verrà meglio illustrato mediante gli esempi di seguito riportati, che illustrano le fasi operative del processo di preparazione del composto di formula (I) e dell'accelerante di vulcanizzazione secondo la presente invenzione.

Caratteristiche e vantaggi risulteranno maggiormente dalla descrizione di forme realizzative preferite, ma non esclusive secondo la presente invenzione, illustrate a titolo esemplificativo negli uniti disegni; in cui:

- La figura 1 mostra la curva di vulcanizzazione per le composizioni elastomeriche dagli

Esempi 8, 9, 10 di Tabella 1.

- La figura 2 mostra la curva di vulcanizzazione per le composizioni elastomeriche dagli Esempi 8, 9, 11, 12 di Tabella 1.
- La figura 3 mostra la curva di vulcanizzazione per le composizioni elastomeriche dagli Esempi 8, 9, 13, 14, 15, di Tabella 1.
- La figura 4 mostra il modulo dinamico G' in funzione dell'ampiezza della deformazione per le composizioni elastomeriche dagli Esempi 8, 9, 10 di Tabella 1.
- La figura 5 mostra il modulo dinamico G' in funzione dell'ampiezza della deformazione per le composizioni elastomeriche dagli Esempi 8, 9, 11, 12 di Tabella 1.
- La figura 6 mostra il modulo dinamico G' in funzione dell'ampiezza della deformazione per le composizioni elastomeriche Esempi 8, 9, 13, 14, 15, di Tabella 1.
- La figura 7 mostra schematicamente una parte di uno pneumatico per ruote di veicoli.

La composizione elastomerica vulcanizzabile secondo l'invenzione può vantaggiosamente essere utilizzata nella produzione di pneumatici per ruote di veicoli. Ai fini della presente invenzione, per "pneumatico" si intende indifferentemente uno pneumatico finito (ovvero uno pneumatico stampato e vulcanizzato) oppure uno pneumatico crudo (ovvero un assemblato di semilavorati allo stato crudo, che al termine della fase di confezione è pronto per la fase di stampaggio e vulcanizzazione). In particolare, la composizione elastomerica vulcanizzabile secondo l'invenzione può essere utilizzata per la preparazione di uno o più semilavorati da assemblare nello pneumatico crudo, quali ad esempio la fascia battistrada, i fianchi, un eventuale sottostrato, dei listini o dei riempimenti elastomerici, la carcassa, le cinture ecc. Al termine della confezione, lo pneumatico crudo comprendente uno o più semilavorati predisposti utilizzando la composizione elastomerica secondo l'invenzione viene stampato e vulcanizzato per ottenere uno pneumatico finito.

In una forma realizzativa particolarmente preferita, la composizione elastomerica vulcanizzabile secondo l'invenzione può essere utilizzata per realizzare la fascia battistrada, e in particolare quando la composizione elastomerica comprende carica rinforzante a base di silice.

Con riferimento alla figura 7, viene per semplicità mostrata soltanto una parte dello pneumatico, la parte restante non rappresentata essendo identica e disposta in modo simmetrico rispetto alla direzione radiale.

Con il numero di riferimento 1 è indicato in figura 7 uno pneumatico per ruote di veicoli, il quale comprende generalmente una struttura di carcassa 2 comprendente almeno una tela di carcassa 3 presentante lembi terminali rispettivamente opposti impegnati a rispettive strutture

anulari di ancoraggio 4, eventualmente associate a riempitivi elastomerici 4a, integrate nelle zone 5 usualmente identificate con il nome di “talloni”.

Alla struttura di carcassa 2 è associata una struttura di cintura 6 comprendente uno o più strati di cintura 6a, 6b collocati in sovrapposizione radiale l'uno rispetto l'altro e rispetto alla tela di carcassa 3, aventi cordicelle di rinforzo tipicamente metalliche. Tali cordicelle di rinforzo possono avere orientamento incrociato rispetto ad una direzione di sviluppo circonferenziale del pneumatico 1. Per direzione “circonferenziale” si intende una direzione genericamente rivolta secondo la direzione di rotazione del pneumatico, o comunque poco inclinata rispetto alla direzione di rotazione del pneumatico.

In posizione radialmente esterna alla struttura di cintura 6 è applicata una fascia battistrada 7 in mescola elastomerica, come altri semilavorati costitutivi del pneumatico 1.

Sulle superfici laterali della struttura di carcassa 2, estendentisi ciascuna da uno dei bordi laterali della fascia battistrada 7 fino in corrispondenza della rispettiva struttura anulare di ancoraggio ai talloni 5, sono inoltre applicati in posizione assialmente esterna rispettivi fianchi 8 in mescola elastomerica.

Una superficie radialmente interna del pneumatico 1 è inoltre preferibilmente internamente rivestita da uno strato di materiale elastomerico sostanzialmente impermeabile all'aria o cosiddetto liner 9.

La struttura di cintura 6 comprende inoltre almeno uno strato di rinforzo radialmente esterno 6c rispetto agli strati di cintura 6a, 6b. Lo strato di rinforzo radialmente esterno 6c comprende cordicelle tessili o metalliche, disposte secondo un angolo sostanzialmente nullo rispetto alla direzione di sviluppo circonferenziale del pneumatico ed immerse nel materiale elastomerico. Preferibilmente, le cordicelle sono disposte sostanzialmente parallele e affiancate a formare una pluralità di spire. Tali spire sono sostanzialmente orientate secondo la direzione circonferenziale (tipicamente con un angolo tra 0° e 5°), tale direzione essendo usualmente detta “a zero gradi” con riferimento alla sua giacitura rispetto al piano equatoriale X-X del pneumatico. Per “piano equatoriale” del pneumatico si intende un piano perpendicolare all'asse di rotazione del pneumatico e che suddivide in due parti simmetricamente uguali il pneumatico.

Il confezionamento del pneumatico 1 come sopra descritto, viene 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 viene costruita e/o assemblata almeno una parte dei componenti destinati a formare la struttura di carcassa 2 del pneumatico 1. Più in particolare, il tamburo di

formatura si presta a ricevere dapprima l'eventuale liner 9, e successivamente la tela di carcassa 3. Successivamente, dispositivi non illustrati impegnano coassialmente attorno a ciascuno dei lembi terminali una delle strutture anulari di ancoraggio 4, posizionano un manicotto esterno comprendente la struttura di cintura 6 e la fascia battistrada 7 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 tela di carcassa 3, in modo da determinarne l'applicazione contro una superficie radialmente interna del manicotto esterno.

Successivamente al confezionamento del pneumatico crudo 1, viene eseguito un trattamento di stampaggio e vulcanizzazione finalizzato a determinare la stabilizzazione strutturale del pneumatico 1 tramite reticolazione delle mescole elastomeriche nonché ad imprimere sulla fascia battistrada 7 un desiderato disegno battistrada e ad imprimere in corrispondenza dei fianchi 8 eventuali segni grafici distintivi.

Verranno di seguito descritte le prove realizzate per la confezione, la reticolazione e per la caratterizzazione delle composizioni elastomeriche.

Prove di confezione delle mescole.

Confezione delle mescole di Tabella 1 e di Tabella 6.

La confezione è stata realizzata in un mescolatore interno tipo Brabender® con una camera di miscelazione avente un volume pari a 50 mL. Il grado di riempimento della camera di miscelazione è stato mantenuto pari a 80%. Le gomme sono state introdotte nel mescolatore e masticate a 90°C per 1 minuto con i rotori rotanti a 30 rpm. La carica è stata quindi aggiunta insieme al silano, all'acido stearico ed all'olio, ed il materiale composito è stato miscelato per 4 minuti, scaricandolo al termine di questo periodo ad una temperatura pari a 135°C. Dopo 16 ore questo materiale composito è stato alimentato nel mescolatore interno, mescolato a 60°C per 1 minuto con i rotori rotanti a 30 rpm. Sono stati quindi aggiunti ZnO e 6PPD, realizzando il mescolamento per ulteriori 2 minuti e scaricando il materiale composito a 120°C. la fase finale è stata realizzata caricando nel mescolatore interno zolfo, acceleranti contenenti zolfo e privi di zolfo. Il composito è stato scaricato a 90°C dopo una miscelazione protratta per 2 minuti. Il composito è stato infine omogeneizzato attraverso miscelazione nel mescolatore a rulli, tenuto a 50°C, con un rullo ruotante a 38 rpm, l'altro rullo ruotante a 30 rpm, con lo spazio fra i rulli pari a 1 cm.

Confezione della mescola di Tabella 9

Il mescolamento è stato condotto in tre fasi utilizzando un mescolatore interno a rotori tangenziali (Pomini PL 1.6): nella prima fase sono stati introdotti i polimeri, le cariche, il

silano, l'acido stearico, la cera, l'olio, la resina e il TMQ; dopo 4-5 minuti di mescolamento, una volta raggiunta la temperatura di $135^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, la composizione è stata scaricata.

Dopo 12-24 ore, è stata condotta la seconda fase, utilizzando il medesimo mescolatore. Sono stati introdotti ZnO, e 6-PPD e gli acceleranti secondari secondo l'invenzione. La miscelazione si è protratta per circa 3 minuti, fino al raggiungimento di $125^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, quando la composizione è stata scaricata.

Dopo 12-24 ore, nella terza fase, condotta utilizzando il medesimo mescolatore, sono stati introdotti TBBS, DPG, PVI e Zolfo. La miscelazione si è protratta per circa 2 minuti, 15 fino al raggiungimento di $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, quando la composizione è stata scaricata.

Confezione della miscela di Tabella 14

Il mescolamento è stato condotto in tre fasi utilizzando un mescolatore interno a rotori tangenziali (Pomini PL 1.6): nella prima fase sono stati introdotti i polimeri, le cariche, il silano, l'acido stearico e la cera; dopo 4-5 minuti di mescolamento, una volta raggiunta la temperatura di $150^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, la composizione è stata scaricata.

Dopo 12-24 ore, nella seconda fase, condotta utilizzando il medesimo mescolatore, sono stati introdotti ZnO, TMQ, 6-PPD, DPG e gli acceleranti secondari secondo l'invenzione. La miscelazione si è protratta per circa 3 minuti, fino al raggiungimento di $125^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, quando la composizione è stata scaricata.

Dopo 12-24 ore, nella terza fase, condotta utilizzando il medesimo mescolatore, sono stati introdotti CBS, PVI e Zolfo. La miscelazione si è protratta per circa 2 minuti, 15 fino al raggiungimento di $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, quando la composizione è stata scaricata.

Prova di reticolazione.

Come precedentemente descritto, al fine di permettere che si realizzi il fenomeno dell'elasticità entropica, un elastomero deve essere reticolato, ovverosia devono essere introdotti legami fra le catene polimeriche. Nella maggior parte delle applicazioni, questi legami sono di natura covalente. Per realizzare questi legami, si aggiunge alla composizione elastomerica perlomeno un ingrediente che sia reattivo con le catene polimeriche. Un esempio di ingrediente è il perossido, che reagisce sia con le catene polimeriche sature che con quelle insature. Nella maggior parte delle mescole elastomeriche viene aggiunto zolfo, coadiuvato da un accelerante primario e da attivatori. Si realizza la miscelazione degli ingredienti di reticolazione con la matrice elastomerica, tipicamente caricata con una carica rinforzante, a bassa temperatura. La reazione di reticolazione viene quindi condotta ad alta temperatura, tipicamente fra 150°C e 180°C . Quando la reticolazione viene condotta con lo zolfo ed ingredienti a base di zolfo, essa viene denominata vulcanizzazione. Durante la prova, viene

misurato il momento di una forza necessario per permettere ad un disco di ruotare all'interno della gomma, ad una temperatura prefissata, in un intervallo di tempo. Questo momento viene detto momento torcente. I valori di momento torcente vengono riportati come valori di Modulo. Durante la prova, mantenendo il campione nello strumento, si ha aumento progressivo del modulo. Si ottiene una curva del Modulo in funzione del tempo. Dalla curva vengono ottenuti i seguenti parametri. M_L = valore minimo del modulo, che dà un'indicazione della viscosità della miscela, M_H = valore massimo del modulo, che indica il massimo valore di modulo raggiunto dalla curva di vulcanizzazione, t_{s1} = tempo necessario per avere l'aumento del momento torcente pari a 1 dNm, t_{90} = tempo necessario per raggiungere un valore del modulo pari al 90% del valore massimo del modulo.

Reticolazione. Dati riportati in Tabella 2 ed in Tabella 7.

La reticolazione è stata realizzata con un reometro Monsanto RPA 2000, a 170°C per 20 minuti, con una frequenza di 1.667 Hz ed un angolo di 6.98 % (0.5 rad).

Reticolazione. Dati riportati in Tabella 10 ed in Tabella 16

E' stata condotta secondo la norma ISO 6502, utilizzando un reometro Alpha Technologies tipo MDR2000. I test sono stati effettuati a 170°C per 20 minuti ad una frequenza di oscillazione di 1,66 Hz (100 oscillazioni al minuto) e un'ampiezza di oscillazione di $\pm 0,5^\circ$, misurando il tempo necessario per conseguire un aumento di due unità reometriche (TS2) ed il tempo necessario per raggiungere rispettivamente il 30% (T30), e il 90% (T90) del valore finale di coppia (Mf). Sono stati inoltre misurati il valore di coppia massima MH e il valore di coppia minima ML.

Tempo di scottatura - Prova di scorch.

La prova di scorch viene effettuata per verificare la tendenza di una miscela elastomerica a reticolare, ad una temperatura non distante da quella cui la composizione elastomerica è esposta durante il processo di confezione.

Prova di scorch riportata in Tabella 3. La prova di scorch riportata in Tabella 3 è stata effettuata con un reometro Monsanto RPA 2000. I campioni di materiale composito elastomerico sono stati messi nel reometro, condizionato a 130°C, e sono stati sottoposti ad uno sforzo sinusoidale con una frequenza di 0.5 Hz, mantenendo l'ampiezza di deformazione pari al 50%, per una durata di 60 minuti. Dalla prova di scorch si ottiene una curva che indica il momento torcente in funzione del tempo della prova. Si misura il momento torcente ed il tempo necessario per avere un aumento del momento torcente pari a 5 (t_s) dNm. Dalla curva si ottengono dunque: il valore di ML, ovvero il minimo valore di Modulo ed il cosiddetto tempo di scorch, che corrisponde al tempo t_s . Questi valori sono mostrati in

Tabella 3.

Prova di scorch riportata in Tabella 15. La prova di scorch riportata in Tabella 15 è stata condotta a 130°C secondo lo standard ISO 289-2:1994.

Proprietà tensili o proprietà meccaniche statiche

Le proprietà meccaniche statiche sono state misurate a 23°C secondo lo standard ISO 37:2005. In particolare è stato misurato il carico a diversi livelli di allungamento (50%, 100% e 300%, denominati in sequenza Ca_{05} , Ca_{10} , Ca_{30} , il carico a rottura CR e l'allungamento a rottura AR su campioni delle composizioni elastomeriche sopra menzionate, vulcanizzati a 170°C per 10 minuti. Le prove a trazione sono state effettuate su provini ad asse rettilineo tipo Dumbbell. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 11 ed in Tabella 17.

Prove di durezza

La durezza in gradi IRHD è stata misurata secondo lo standard ISO 48:2007 a 23°C e 70°C, su campioni dei materiali elastomerici sopra menzionati, vulcanizzati a 170°C per 10 minuti. I valori sono riportati in Tabella 17.

Proprietà dinamico-meccaniche

Mediante sforzo di taglio.

Per “prova di strain sweep” si intende l'applicazione di una sollecitazione dinamica mediante sforzo di taglio, a frequenza costante ed a temperatura costante, aumentando l'ampiezza della deformazione.

Prova di Strain sweep. Dati in Tabella 4 ed in Tabella 8

La prova è stata realizzata con un reometro Monsanto RPA 2000.

I campioni di materiale composito elastomerico sono stati tenuti nel reometro a 50°C per 90 secondi, lo sforzo è stato quindi somministrato a 50°C nell'intervallo di ampiezza di deformazione fra 0.1% e 25%, con frequenza di 1 Hz, aumentando l'ampiezza della deformazione nell'intervallo sopra indicato. Questo trattamento viene realizzato per annullare la “storia termo-meccanica precedente”. La vulcanizzazione è stata quindi realizzata a 170°C per 20 minuti, con una frequenza di 1.667 Hz ed un angolo di 6.98 % (0.5 rad). Il campione vulcanizzato è stato lasciato nello strumento per 10 minuti a 50°C. Lo sforzo sinusoidale è stato quindi applicato con le medesime condizioni già riportate, a 50°C. Viene quindi applicato nuovamente lo sforzo sinusoidale, sempre con le medesime condizioni sperimentali. Si ottengono quindi curve che riportano il valore dei moduli in funzione dell'ampiezza della deformazione. Tali moduli sono illustrati di seguito. Il modulo G' è il modulo elastico, il modulo G'' è il modulo viscoso. Il rapporto G''/G' viene indicato come Tan Delta. Dalla prova di strain sweep si ottengono i valori dei seguenti parametri: $G'_{\gamma=0.28\%}$ che è il valore di

G' a minima deformazione, $\Delta G'$, che è la differenza fra il valore di G' a minima deformazione ed il valore di G' misurato alla massima deformazione raggiunta, $G''_{\max}$, che è il massimo valore di G'' osservato nella curva di G'' , $(\tan \Delta)_{\max}$ che è il massimo valore di $\tan \Delta$ osservato nella curva.

Mediante sforzo assiale. Dati in Tabella 12 ed in Tabella 18

Le proprietà meccaniche dinamiche mediante applicazione di uno sforzo assiale sono state misurate utilizzando un dispositivo dinamico Instron in modalità di compressione-trazione secondo i metodi seguenti. Un campione delle composizioni elastomeriche crude vulcanizzato a 170°C per 10 minuti avente una forma cilindrica (lunghezza = 25 mm; diametro = 14 mm), compressione-pre-carico fino al 25% della deformazione longitudinale rispetto alla lunghezza iniziale e mantenuto alla temperatura prefissata (pari a -10°C, 0°C, +23°C o +70°C) per l'intera durata del test, è stato sottoposto ad una tensione dinamica sinusoidale avente un'ampiezza di $\pm 3,5\%$ rispetto alla lunghezza sotto pre-carico, con una frequenza di 10 Hz.

Le proprietà meccaniche dinamiche sono espresse in termini di valori di modulo elastico dinamico (E') e di Tan delta (fattore di dissipazione). Il valore di Tan delta è stato calcolato come rapporto tra modulo viscoso (E'') e modulo elastico (E').

Prova di estrazione da silice dell'accelerante secondario.

Questa prova intende verificare la stabilità dell'interazione fra l'accelerante secondario e la silice. E' stato infatti scritto nel testo che uno dei problemi tecnici che la difenil guanidina porta con sé è la migrazione nella miscela elastomerica. Tale migrazione la porta a contatto con mescole elastomeriche limitrofe, provocando la reazione, indesiderata, con lo zolfo e gli acceleranti contenuti nella miscela limitrofa. Nel caso in cui l'accelerante secondario manifesti una maggiore interazione con la silice, la sua migrazione nella miscela elastomerica dovrebbe essere ridotta.

Prima modalità di esecuzione:

in un pallone ad un collo da 50 mL munito di agitatore magnetico vengono posti in sequenza 0.500 g di silice (Zeosil 1165 MP Rhodia) e 0.500 g di accelerante. La miscela viene lasciata ad agitare per 2 ore a 120°C. Trascorso questo tempo, la miscela viene raffreddata a temperatura ambiente e vengono aggiunti 10 mL di esano. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per 12 ore a temperatura ambiente. 2 mL di esano vengono prelevati mediante pipetta a stantuffo e posti in una fiala per analisi da 3 mL. Il liquido viene iniettato in un gascromatografo abbinato con spettrometro di massa Agilent 5973Network Mass Selective Detector with 6890 Series GC System.

Seconda modalità di esecuzione:

con DPG come accelerante, la prova di estrazione è stata realizzata anche con una seconda modalità, descritta di seguito. DPG viene sciolta in una miscela acetato di etile\esano = 1:1, alla soluzione viene quindi aggiunta silice (l'accelerante e la silice sono nel medesimo rapporto utilizzato nella prima modalità di esecuzione). Il solvente viene quindi rimosso, per evaporazione a pressione ridotta. La miscela solida viene lasciata ad agitare per 2 ore a 120°C. La prova procede quindi come riportato nella Modalità 1.

Materiali

I composti chimici utilizzati per la sintesi delle molecole oggetto della presente invenzione sono riportati di seguito, con il fornitore indicato in parentesi. Acetone (Aldrich), Acetato di etile (Aldrich), esano (Aldrich), Canfora (Aldrich), Cinnamaldehyde (Aldrich), 2-amino-1,3-propandiolo (serinolo) (Bracco), isoserinolo (Bracco), Fluorenone (Aldrich), acetofenone (Aldrich), cicloesanoone (Aldrich), propanoil cloruro (Aldrich).

Tris(idrossimetil)amminometano (in seguito indicato come TRIS AMINO) (cas 77-86-1) (ANGUS);

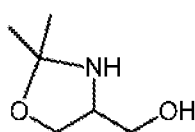
2-ammino-2-metilpropan-1,3-diolo (in seguito indicato come AMPD) (cas 115-69-5) (ANGUS).

I composti chimici utilizzati per la preparazione delle mescole, riportati in Tabella 1, Tabella 6, Tabella 9 e Tabella 14 sono illustrati, con il fornitore, a piè di Tabella.

ESEMPI

Esempio 1

Sintesi di 4-Idrossimetil-2,2-dimetil-1,3-ossazolidina



(2,2-dimetilossazolidin-4-il)metanolo

In un pallone ad un collo da 50 mL, sono stati caricati 1 g di serinolo (10,98 mmoli), 10 mL di acetone e 1g di Na₂SO₄. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione per una notte a temperatura ambiente. La miscela dopo filtrazione è stata concentrata al rotavapor. Sono stati recuperati 1,302 g di un olio incolore. Resa=90%.

La caratterizzazione all'analisi H-NMR ha dato I seguenti risultati:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ ppm 4,63 (br s, 1H, OH), 4,28 (br s, 1H, NH), 3,73–3,69 (t, 1H, CH-CH₂-O), 3,48–3,45 (dd, 1H, CH₂-OH), 3,39–3,35 (q, 1H, CH-CH₂-O), 3,36–3,32 (dd, 1H, CH₂-OH), 3,23–3,19 (m, 1H, CH₂-CH-CH₂), 1,27(s, 3H, CH₃), 1,16 (s, 3H, CH₃).

La caratterizzazione gascromatografica ha dato i seguenti risultati:

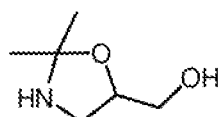
GC-MS (solvente MeOH): 143 (M-2H+CH₂), 128 (100), 116, 98, 83, 68, 55, 42.

GC-MS (solvente acetone): 132 (M+1), 116 (100), 100, 83, 74, 72, 68, 58, 43.

Gli spettri ¹H-NMR e ¹³C-NMR sono stati registrati utilizzando uno strumento Bruker 400 MHz (100 MHz ¹³C) a 298 K. I Chemical shifts sono riportati in ppm facendo riferimento al picco del solvente (DMSO-*d*₆: δ_H = 2.50 ppm, CDCl₃: δ_H = 7.26 ppm).

Esempio 2

Sintesi di (2,2-Dimethyl-ossazolidin-5-il)-metanolo

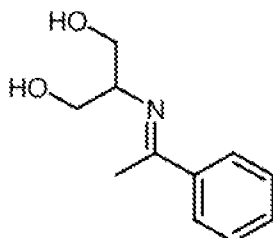


(2,2-Dimethyl-ossazolidin-5-il)-metanolo

In un pallone ad un collo da 50 mL, sono stati caricati 1 g di isoserinolo (10,98 mmoli), 10 mL di acetone e 1g di Na₂SO₄. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione per una notte a temperatura ambiente. La miscela dopo filtrazione è stata concentrata al rotavapor. Sono stati recuperati 1,302 g di un olio incolore. Resa=90%.

Esempio 3

Sintesi di 2-(1-fenil-etilidenammino)-propan-1,3-diolo

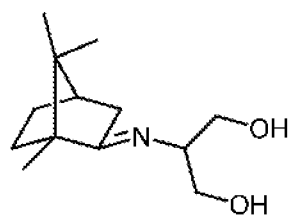


2-(1-fenil-etilidenammino)-propan-1,3-diolo

In una fiala aperta da 20 mL si caricano 1 g di serinolo (10,98 mmoli) e 1.31 g (10,98 mmoli) di acetofenone. La miscela si riscalda a 130 °C mantenendo sotto vigorosa agitazione. Dalla miscela si allontana progressivamente acqua e nel giro di un'ora la miscela risulta omogenea. Il prodotto viene isolato per cristallizzazione in etere dietilico.

Esempio 4

Sintesi di 2-(1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1] eptan-2-ilideneammino)propan-1,3-diolo.



2-(1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1] eptan-2-ilideneammino)propan-1,3-diolo.

In una fiala aperta da 20 mL si caricano 0,910 g di serinolo (9,98 mmoli) e 2,0 g (13,14 mmoli) di canfora. La miscela si riscalda a 170 °C mantenendo sotto vigorosa agitazione le due fasi eterogenee presenti. Dalla miscela si allontana progressivamente acqua e nel giro di un'ora la miscela risulta omogenea. Periodicamente la canfora sublimata sul collo della fiala viene fusa e rimessa nella massa di reazione. Dopo 4 ore la miscela si raffredda, e si riprende 3 volte con 5 mL di esano freddo, nel quale si dissolve la canfora in eccesso. Il residuo si riprende di nuovo con 5 mL di esano che si pone a riflusso, ottenendo due fasi: una oleosa a maggior densità e la fase esano, che si separano per decantazione. Il residuo oleoso viene quindi ripreso due volte con esano a caldo. Dalle fase esano precipita a freddo un cristallo bianco che viene ricristallizzato da esano (resa > 70%).

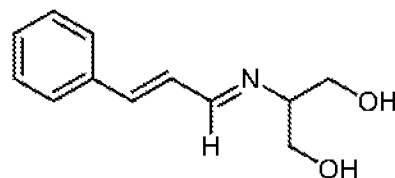
La caratterizzazione all'analisi H-NMR ha dato i seguenti risultati:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ ppm 4,26 (br s, 2H), 3,53-3,45 (m, 2H), 3,39-3,32 (m, 2H), 3,26-3,20 (m, 2H), 2,39-2,36 (d, 1H), 1,93-1,83 (m, 2H), 1,79-1,74 (t, 1H), 1,60-1,54 (t, 1H), 1,31-1,25 (t, 1H), 1,18-1,12 (t, 1H), 0,87 (s, 3H), 0,84 (s, 3H), 0,73 (s, 3H), ¹³C-NMR 180,5, 65,3, 62,96, 62,7, 53,0, 46,0, 43,2, 35,4, 31,9, 27,0, 19,3, 18,7, 11,5. Spettro ESI massa m/z (rel. int. %) (MeOH): 226 ([M+1] 74 %), 248 ([M+Na+], 100 %); Spettro massa-massa spedi 226: m/z (rel. int. %): 226(28), 208 (90), 196 (16), 190 (11), 183 (34), 178 (20), 170 (25), 164 (72), 152 (100), 143 (74), 135 (48), 122 (18), 107 (82), 102(17), 96(28), 93(60), 81(22), 74(28).

Gli spettri ¹H-NMR e ¹³C-NMR sono stati registrati utilizzando un Bruker 400 MHz (100 MHz ¹³C) a 298 K. I Chemical shifts sono riportati in ppm facendo riferimento al picco del solvente (DMSO-d₆: δ_H= 2.50 ppm, CDCl₃: δ_H= 7.26 ppm).

Esempio 5

Sintesi di 2-(3-(fenilalliliden)amino)propan-1,3-diolo

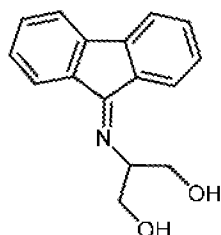


2-(3-(fenilalliliden)amino)propan-1,3-diolo

In un pallone a un collo da 100 mL munito di agitatore magnetico si caricano 6.61g (50 mmoli) di cinnamaldehyde e 4.55 g (50 mmoli) di serinolo. La miscela si lascia sotto agitazione per 2 ore a 100°C. Trascorso questo tempo la temperatura viene portata a 25°C. Il prodotto puro è stato ottenuto filtrando i cristalli gialli con acqua ed eliminando le tracce di solvente a pressione ridotta. Sono stati ottenuti 9.42 g di cristalli bianchi.

Esempio 6

Sintesi di 2-(Fluoren-9-ilideneamino) propan-1,3-diolo



2-(Fluoren-9-ilideneamino) propan-1,3-diolo

In un pallone a un collo da 50 mL munito di agitatore magnetico si caricano 0,910 g (9,98 mmoli) di serinolo e 1,8 g (9,98 mmoli) di 9-fluorenone. La miscela si scalda a 130°C: dopo circa 30 minuti si ottiene una miscela omogenea. Si lascia reagire per 6 ore, quindi si raffredda. Alla miscela si aggiungono 20 mL di toluene e si porta a riflusso lasciando sotto agitazione 5 minuti quindi si ferma l'agitazione. Si ottiene così una miscela bifasica costituita dalla soluzione toluenica e da una piccola quantità di olio rosso a maggiore densità. La soluzione toluenica si separa a caldo per decantazione: da essa precipita un solido giallo che si filtra, si lava con toluene, e si ricristallizza da toluene. Resa in cristallizzato >80%.

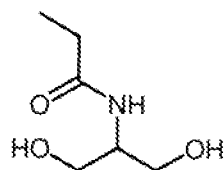
La caratterizzazione all'analisi H-NMR ha dato i seguenti risultati:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8,13-8,11(d, 1H, Ar-CH), 7,87-7,86(d, 1H, Ar-CH), 7,79-7,77(d, 1H, Ar-CH), 7,71-7,70(d, 1H, Ar-CH), 7,53-7,44 (2t, 2H, Ar-CH), 7,38-7,30(2t, 2H, Ar-CH), 4,70-4,64(m, 3H, (1H of CH₂-CH-CH₂ and 2H -OH), 3,82-3,78 to 3,63-3,58 (two dd, 4H, (CH₂-CH-CH₂)). ¹³C-NMR 162,4, 143,3, 140,7, 138,5, 131,8, 131,4, 128,7, 128,2, 122,8, 121,0, 120,1, 66,0, 63,5. Spettro ESI massa, *m/z* (rel. int. %) (MeOH): 277 ([M+Na⁺], 97 %), 254([M++H], 100 %); spettro massa-massa di 254: *m/z* (rel. int. %): 254(35), 236 (58), 206 (13), 192 (100), 180 (77), 165 (47).

Gli spettri ¹H-NMR e ¹³C-NMR sono stati registrati utilizzando un Bruker 400 MHz (100 MHz ¹³C) a 298 K. I Chemical shifts sono riportati in ppm facendo riferimento al picco del solvente (DMSO-*d*₆: δ_H= 2.50 ppm, CDCl₃: δ_H= 7.26 ppm).

Esempio 7

Sintesi di N-(1,3-diidrossipropil)-propionamide



N-(1,3-diidrossipropil)-propionamide

In un pallone a un collo da 100 mL munito di agitatore magnetico vengono posti 0.500 g (5.5 mmoli) di serinolo e 0.100 g (1.1 mmoli) di acriloil cloruro a 0°C. La miscela viene lasciata ad agitare a questa temperatura per 30 min. Trascorso questo tempo vengono aggiunti 10 mL di CH₂Cl₂ e successivamente 10 mL di acqua. La fase organica viene anidrificata su Na₂SO₄, filtrata e portata a secco a pressione ridotta. Sono stati ottenuti 0.270g di prodotto.

Esempi 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15

Preparazione di mescole elastomeriche.

Le formulazioni delle mescole elastomeriche sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Formulazioni per composizioni elastomeriche

	Es 8	Es 9	Es 10	Es 11	Es 12	Es 13	Es 14	Es 15
Ingrediente	Phr							
NR ^a	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
S-SBR ^b	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25
BR ^c	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Silano Si 69 ^d	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
Silice ^e	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00
Olio MES ^f	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Acido Stearico ^g	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ossido di zinco ^h	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
6PPD ⁱ	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
TBBS ^k	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Zolfo ^l	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
DPG80 ^m	0,00	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Serinolo ⁿ	0,00	0,00	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
immuna della canfora (Es 4)	0,00	0,00	0,00	2,04	0,00	0,00	0,00	0,00
immuna della cinnamaldehyde (Es 5)	0,00	0,00	0,00	0,00	1,87	0,00	0,00	0,00
ossazolidina da serinolo (Es 1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,19	0,00	0,00
ossazolidina da isoserinolo (Es 2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,19	0,00
ammide del serinolo (Es 7)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,34

^a poli(1,4-*cis*-isoprene) naturale (NR) grado commerciale SMR GP (da Lee Rubber)

^b Gomma stirene butadiene da soluzione; grado commerciale Styron 4630 (da Styron), 25% come contenuto di stirene

^c Polibutadiene; grado commerciale Europrene neocis (da Polimeri Europa)

^d bis [3-(trietossisilil)propil]tetra solfuro, da Evonik

^e ZEOSIL 1165MP (fornitore SOLVAY RHODIA OPERATIONS)

^f Olio alifatico, da Eni

^g Stearina N, da SOGIS

^h da Zincol Ossidi

ⁱ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, da Crompton.

^k N-terz-butil-2-benzotiazil sulfenammide (TBBS), da Flexsys

^l da Solfotecnica

^m Difenilguanidina (Rhenogran® DPG80), da Rhein Chemie Additives

ⁿ 2-amino-1,3-propandiolo, da Bracco

Esempio 8 (confronto)

Preparazione miscela elastomerica (esempio confronto senza accelerante secondario).

3,50 g di NR, 22,48 g di S-SBR e 3,50 g di BR sono stati introdotti in un mescolatore interno tipo Brabender® avente camera di miscelazione di volume pari a 50 cc, realizzando la masticazione a 145°C per 1 minuto. Sono stati quindi aggiunti 15,18 g di silice Zeosil 1165, 1,21 g di silano TESPT, 0,47 g di acido stearico, 2,34 g di olio MES, realizzando la miscelazione per ulteriori 5 minuti e scaricando il composito ottenuto a 150°C. Il composito così preparato è stato quindi introdotto nel mescolatore interno a 50°C, aggiungendo 0,58 g di ZnO, 0,47 g di 6PPD, realizzando la miscelazione per 2 minuti. Sono stati quindi aggiunti 0,28 g di zolfo, 0,42 g di N-terz-butil-2-benzotiazil sulfenammide (TBBS), realizzando la miscelazione per ulteriori 2 minuti. Il composito è stato scaricato a 65°C.

Esempio 9 (confronto)

La miscela è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,56 g di difenil guanidina supportata (che corrispondono a 0,45 g di DPG pura) sono stati alimentati in Fase 0.0.

Esempio 10 (invenzione)

Preparazione miscela elastomerica (con serinolo).

La miscela è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,195 g di serinolo sono stati alimentati al posto di 0,56 g di DPG. La quantità molare di serinolo è uguale alla quantità molare di DPG pura.

Esempio 11 (invenzione)

Preparazione mescola elastomerica (con immina della canfora).

La mescola è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,48 g di immina della canfora sono stati alimentati al posto di 0,56 g di DPG. La quantità molare di immina della canfora è uguale alla quantità molare di DPG.

Esempio 12 (invenzione)

Preparazione mescola elastomerica (con immina della cinnamaldeide).

La mescola è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,44 g di immina della cinnamaldeide sono stati alimentati al posto di 0,56 g di DPG. La quantità molare di immina della cinnamaldeide è uguale alla quantità molare di DPG pura.

Esempio 13 (invenzione)

Preparazione mescola elastomerica (con ossazolidina da serinolo e acetone).

La mescola è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,28 g di ossazolidina da serinolo e acetone sono stati alimentati al posto di 0,56 g di DPG. La quantità molare di ossazolidina da serinolo e acetone è uguale alla quantità molare di DPG pura.

Esempio 14 (invenzione)

Preparazione mescola elastomerica (con ossazolidina da isoserinolo e acetone).

La mescola è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,28 g di ossazolidina da serinolo e acetone sono stati alimentati al posto di 0,56 g di DPG. La quantità molare di ossazolidina da isoserinolo e acetone è uguale alla quantità molare di DPG pura.

Esempio 15 (invenzione)

Preparazione mescola elastomerica (con ammido da serinolo e cloruro dell'acido propionico).

La mescola è stata preparata come nell'esempio 9, eccetto che 0,31 g di ammido da serinolo e cloruro dell'acido propionico sono stati alimentati al posto di 0,56 g di DPG. La quantità molare di ammido da serinolo e cloruro dell'acido propionico è uguale alla quantità molare di DPG pura.

Vulcanizzazione delle mescole degli Esempi 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15

I compositi degli esempi 8-15 sono stati vulcanizzati a 170°C e alla pressione di 15×10^5 Pa per 20 minuti, secondo le modalità operative descritte in precedenza.

In Tabella 2 sono riportati i dati relativi alle reazioni di vulcanizzazione.

In Figura 1 sono riportate le curve di vulcanizzazione delle composizioni elastomeriche degli Esempi 8, 9 e 10.

In Figura 2 sono riportate le curve di vulcanizzazione delle composizioni elastomeriche da Esempio 8, Esempio 9, Esempio 11, Esempio 12.

In Figura 3 vengono riportate le curve di vulcanizzazione delle composizioni elastomeriche da Esempio 8, Esempio 9, Esempio 13, Esempio 14, Esempio 15.

Tabella 2. Valori di M_L , M_H , t_{s1} , t_{90} determinati attraverso la prova reometrica per le composizioni elastomeriche di Tabella 1^a

Es prep. miscela		Es. 8	Es. 9	Es. 10	Es. 11	Es. 12	Es. 13	Es. 14	Es. 15
M_L	[dNm]	2,8	2,3	3,1	2,61	2,68	2,81	2,78	2,97
M_H	[dNm]	13,3	15,1	15,0	14,62	13,62	14,75	14,19	14,14
t_{s1}	[min]	2,84	2,9	2,6	3,03	2,65	2,38	2,17	2,63
t_{90}	[min]	11,52	7,14	9,53	10,51	9,2	9,17	8,32	10,42

^a M_L valore minimo del momento torcente, misurato in dNewton x metro (dNm). M_H valore massimo del momento torcente, misurato in dNm. t_{s1} : tempo richiesto per avere l'aumento di 1 dNm del valore del momento torcente, rispetto al valore minimo M_L . t_{90} : tempo richiesto per raggiungere il 90% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H .

Dai dati di Tabella 2 si può osservare come gli acceleranti secondari oggetto della presente invenzione provochino un vantaggio rispetto alla miscela che non contiene alcun accelerante secondario. Infatti, il tempo di induzione alla vulcanizzazione (t_{s1}) è inferiore o in linea con il tempo di vulcanizzazione della miscela in assenza di accelerante secondario. Soprattutto il tempo necessario per raggiungere l'optimum della vulcanizzazione (t_{90}) è inferiore. I valori di M_L sono in linea o inferiori, indicando che la viscosità della miscela non subisce sostanziali variazioni a seguito dell'aggiunta degli acceleranti secondari oggetto della presente invenzione. I valori di M_H sono superiori per le mescole che contengono sia il serinolo, che le immine del serinolo, che le ossazolidine e l'ammido del serinolo. I dati relativi alle mescole che contengono gli acceleranti secondari oggetto della presente invenzione appaiono in linea con quelli della miscela che contiene DPG, ad eccezione dei valori di t_{90} . Infatti, il valore di t_{90} è inferiore nel caso della miscela con DPG. Deve però essere osservato che gli acceleranti oggetto della presente invenzione offrono la possibilità di modulare i valori dei parametri di vulcanizzazione, cambiando i sostituenti del composto di formula (I).

Determinazione del tempo di scorch delle mescole degli Esempi 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15

Il tempo di scorch dei compositi degli esempi 8-15 è stato determinato mediante misure reometriche condotte a 130°C secondo le modalità operative descritte in precedenza.

In Tabella 3 è riportato il tempo necessari, alle composizioni elastomeriche preparate negli esempi 8-15 per raggiungere un incremento del valore di momento torcente pari a 5 dNm, ovvero il tempo di scorch.

Tabella 3. Valori di M_L e di Tempo di scottatura (tempo di scorch) t_{s5} tempo di scorch (t_{s5}) determinati attraverso la prova di scorch per le composizioni elastomeriche di Tabella 1^a

Es prep. mescola		Es. 8	Es. 9	Es. 10	Es. 11	Es. 12	Es. 13	Es. 14	Es. 15
M_L	dNm	7,07	6,09	6,96	6,51	6,13	6,64	6,67	6,94
Tempo di scorch	min	46,36	28,94	25,66	37,31	27,02	20,55	14,27	29,13

* M_L : minimo valore di Modulo; Tempo di scorch = t_{s5} = tempo necessario per avere un aumento del momento torcente pari a 5 dNm.

I valori di tempo di scorch riportati in Tabella 3 per le mescole che contengono l'accelerante secondario oggetto della presente invenzione sono tutti inferiori rispetto alla mescola senza accelerante secondario. E' però da notare che i valori misurati sono accettabili per le condizioni di normale utilizzo nella pratica industriale. Appare senz'altro interessante il valore del tempo di scorch della mescola che contiene la serinolcanfora, significativamente più alto rispetto ai valori delle altre mescole. La serinolcanfora appare dunque un accelerante secondario che dà vulcanizzazioni in linea con quelle ottenute con DPG e che al tempo stesso non presenta assolutamente il problema tecnico di una vulcanizzazione prematura durante la lavorazione della mescola. Particolarmente reattiva appare l'ossazolidina dell'isoserinolo. Ciò consente l'utilizzo di una minore quantità di accelerante secondario, che porterebbe all'aumento del tempo di scorch, risparmiando la quantità di accelerante. I valori di tempo di scorch per le mescole che contengono l'accelerante secondario oggetto della presente invenzione sono in linea con il valore misurato per la mescola che contiene DPG.

I tempi di scorch e quelli di induzione di vulcanizzazione (t_{s1}) mostrano una correlazione lineare.

Caratterizzazione dinamico-meccanica delle mescole degli Esempi 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15

I compositi degli esempi 8-15 sono stati caratterizzati applicando una sollecitazione sinusoidale mediante sforzo di taglio, secondo le modalità operative descritte in precedenza.

In Tabella 4 sono mostrati i dati relativi al modulo dinamico G' a minima deformazione, alla variazione Δ del modulo G' , ($\Delta G'$), fra 0,28% e 25% come ampiezza della deformazione, al valore massimo del modulo dissipativo G'' , al valore massimo della tangente di delta

In Figura 4 è riportata la dipendenza del modulo dinamico conservativo G' in funzione dell'ampiezza della deformazione per le composizioni elastomeriche degli Esempi 8, 9 e 10.

In Figura 5 è riportata la dipendenza del modulo dinamico conservativo G' in funzione dell'ampiezza della deformazione per le composizioni elastomeriche degli Esempi 8, 9, 10 e 12.

In Figura 6 è riportata la dipendenza del modulo dinamico conservativo G' in funzione dell'ampiezza della deformazione per le composizioni elastomeriche degli Esempi 8, 9, 13, 14, 15.

Tabella 4. Valori di $G'_{\gamma=0.28\%}$, $\Delta G'$, $G''_{\max}$ e $(\tan \Delta)$ _{max} determinati attraverso la prova di strain sweep per le composizioni elastomeriche di Tabella 1^a

Es prep. miscola		Es. 8	Es. 9	Es. 10	Es. 11	Es. 12	Es. 13	Es. 14	Es. 15
$G'_{\gamma=0.28\%}$	MPa	1,43	1,621	1,64	1,6142	1,587	1,6322	1,5811	1,61
$\Delta G'$	MPa	0,65	0,92	0,92	0,8886	0,8961	0,8733	0,829	0,8768
$G''_{\max}$	MPa	0,169	0,18	0,19	0,1827	0,1911	0,2062	0,2035	0,2269
$(\tan \Delta)_{\max}$	-	0,149	0,153	0,151	0,155	0,163	0,164	0,165	0,178

^a $G'_{\gamma=0.28\%}$ = valore di G' alla minima deformazione, pari aa 0,28%. $\Delta G'$ = differenza fra il valore di G' a minima deformazione ed il valore di G' misurato alla massima deformazione raggiunta. $G''_{\max}$ = massimo valore di G'' osservato nella curva di G'' . $(\tan \Delta)_{\max}$ = massimo valore di Tan Delta osservato nella curva.

I valori per i parametri riportati in Tabella 4, misurati attraverso le prove dinamico-meccaniche, appaiono sostanzialmente in linea per tutte le mescole. In particolare, il valore di $\Delta G'$ viene assunto come indicatore del fenomeno della formazione e distruzione del reticolo della carica e quindi come indicatore di dissipazione di energia. Dunque, gli acceleranti secondari oggetto della presente invenzione non provocano una maggiore dissipazione di energia.

Esempi 16, 17, 18, 19Prove di estrazione da silice dell'accelerante secondario.

Le prove sono state condotte secondo le modalità operative precedentemente descritte.

Nell'Esempio 16 (invenzione) è stato utilizzato serinolo come accelerante secondario.

Nell'Esempio 17 (invenzione) è stata utilizzata serinol canfora come accelerante secondario.

Nell'Esempio 18 (invenzione) è stata utilizzata serinolcinnamaldeide come accelerante secondario.

Nell'Esempio 19 (confronto) è stata utilizzata difenilguanidina come accelerante secondario.

In Tabella 5, sono riportate le sostanze presenti nell'esano utilizzato per l'estrazione. Tali sostanze sono state rilevate mediante analisi GC-MS.

Tabella 5. Prove di estrazione dalla silice di difenil guanidina e di molecole oggetto della presente invenzione

Esempio	16	17	18	19
Accelerante ^a	serinolo	serinol canfora (da esempio 4)	Serinol cinnamaldeide (da esempio 5)	difenil guanidina
Sostanza Estratta ^b	nessuna	Canfora	cinnamaldeide	difenil guanidina

^a Messo a contatto con la silice.

^b Rilevata nell'esano utilizzato per l'estrazione, mediante analisi GC-MS.

I dati riportati in Tabella 5 mostrano come la DPG venga estratta dall'addotto da essa formato con la silice mediante un solvente come l'esano. Al contrario gli acceleranti oggetto della presente invenzione non vengono estratti dagli addotti che forma con la silice. Infatti, non vi è traccia di tali acceleranti nell'esano di estrazione.

L'esame dei dati nelle Tabelle da 2 a 5 mostra che la classe di acceleranti secondari oggetto della presente invenzione mostra vantaggi rispetto alla miscela senza acceleranti secondari. Inoltre, tale classe di acceleranti dà la possibilità di selezionare il composto chimico ideale per le proprietà desiderate della miscela stessa.

Esempi 20 (confronto), 21 (invenzione) e 22 (invenzione)

In Tabella 6 sono riportati altri esempi di composizione elastomerica secondo la presente invenzione.

Tabella 6. Formulazioni per composizioni elastomeriche

	Es 20	Es 21	Es 22
Ingrediente	Phr		
S-SBR HP755 ^a	90,00	90,00	90,00
BR ^b	35,00	35,00	35,00
Silice ^c	50,00	50,00	50,00
Silano TESPT / Nero di carbonio ^d	11,20	11,20	11,20
Silice Zeosil 1165 ^e	20,00	20,00	20,00
Olio MES ^f	8,00	8,00	8,00
Acido Stearico ^g	2,00	2,00	2,00
Ossido di zinco ^h	2,50	2,50	2,50
6PPD ⁱ	2,00	2,00	2,00
Zolfo ^k	1,20	1,20	1,20
TBBS ^l	2,00	2,00	2,00
DPG80 ^m	2,40	0,00	0,00
Serinolo ⁿ	0,00	0,83	0,00
Immina della canfora (Es 4)	0,00	0,00	2,04

^a Gomma stirene butadiene da soluzione; grado commerciale Styron 4630, da Styron. 25% come contenuto di stirene

^b Polibutadiene; grado commerciale Europrene neocis, da Polimeri Europa

^{c,e} ZEOSIL 1165MP, da SOLVAY RHODIA OPERATIONS

^d Silano TESPT: bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide TESPT/Nero di carbonio N330 = 1/1, da EVONIK

^f Olio alifatico, da Eni

^g Stearina N, da SOGIS

^h da Zincol Ossidi

ⁱ N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, da Crompton.

^k da Solfotecnica

^l N-terz-butyl-2-benzotiazil sulfenammide, da Flexsys

^m Difenilguanidina (Rhenogran® DPG80), da Rhein Chemie Additives

ⁿ 2-amino-1,3-propandiolo, da Bracco

Tabella 7. Valori di M_L , M_H , t_{s1} , t_{90} determinati attraverso la prova reometrica per le composizioni elastomeriche di Tabella 6^a

Es prep. mescola		20	21	22
M_L	[dNm]	3,26	4,06	3,53
M_H	[dNm]	20,43	20,53	19,83
t_{s1}	[min]	0,97	0,7	1,09
t_{90}	[min]	3,06	3,71	4,69

^a M_L valore minimo del momento torcente, misurato in dNewton x metro (dNm). M_H valore massimo del momento torcente, misurato in dNm. t_{s1} : tempo richiesto per avere l'aumento di 1 dNm del valore del momento torcente, rispetto al valore minimo M_L . t_{90} : tempo richiesto per raggiungere il 90% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H .

Dai dati in Tabella 7 si osserva come le mescole contenenti DPG e serinolcanfora abbiano tempi di induzione di vulcanizzazione analoghi, mentre un tempo minore è ottenuto con serinolo come accelerante secondario. La serinolcanfora dà anche una minore velocità di vulcanizzazione. Si può dunque osservare che diverse cinetiche di vulcanizzazione possono essere ottenute con molecole oggetto della presente invenzione, riconducibili alla stessa formula generale. Modulando la natura chimica delle molecole oggetto della presente invenzione è dunque possibile modulare la cinetica di vulcanizzazione.

Tabella 8. Valori di $G'_{\gamma=0,28\%}$, $\Delta G'$ e $(\tan \Delta)_{\max}$

determinati attraverso la prova di strain sweep per le composizioni elastomeriche di Tabella 6^a

Es prep. mescola		20	21	22
$G'_{\gamma=0,28\%}$	MPa	2,80	2,64	2,46
$\Delta G'$	MPa	1,73	1,55	1,45
$(\tan \Delta)_{\max}$	-	0,200	0,190	0,195

^a $G'_{\gamma=0,28\%}$ = valore di G' alla minima deformazione, pari aa 0.28%. $\Delta G'$ = differenza fra il valore di G' a minima deformazione ed il valore di G' misurato alla massima deformazione raggiunta. $(\tan \Delta)_{\max}$ = massimo valore di Tan Delta osservato nella curva.

Dai dati in Tabella 8 si osserva come la maggiore non linearità del modulo venga ottenuta con la mescola preparata con la DPG. Una minore dissipazione di energia si ha con la serinolcanfora ed ancora minore con il serinolo.

Esempi 23 (confronto), 24 (confronto), 25 (invenzione) e 26 (invenzione)

In Tabella 9 sono riportati altri esempi di composizione elastomerica secondo la presente invenzione. La composizione prevede la silice come carica rinforzante.

Tabella 9. Formulazioni per composizioni elastomeriche

	Es 23	Es 24	Es 25	Es 26
Ingrediente	Phr			
NR ^a	15,00	15,00	15,00	15,00
BR ^b	15,00	15,00	15,00	15,00
HP755 ^c	96,25	96,25	96,25	96,25
Silice ^d	85,00	85,00	85,00	85,00
Silano TESPT / Nero di carbonio N330 = 1/1 ^e	13,00	13,00	13,00	13,00
Acido Stearico ^f	2,00	2,00	2,00	2,00
Olio TDAE ^g	8,00	8,00	8,00	8,00
TMQ ^h	1,25	1,25	1,25	1,25
Cera ⁱ	1,25	1,25	1,25	1,25
Resina adesivante ^k	4,50	4,50	4,50	4,50
Ossido di zinco ^l	2,50	2,50	2,50	2,50
6PPD ^m	2,00	2,00	2,00	2,00
AMPD ⁿ	0,00	0,00	1,50	0,00
TRIS AMINO ^o	0,00	0,00	0,00	1,50
Zolfo ^p	1,40	1,40	1,40	1,40
TBBS ^q	2,00	2,00	2,00	2,00
DPG80 ^r	0,00	2,50	0,00	0,00
PVI ^s	0,20	0,20	0,20	0,20

^aSMR GP = Natural rubber (poli(1,4-cis)-isoprene, fornitore SENG HIN RUBBER)

^bBR40 Europrene neocis = High cis polybutadiene (97% min). Neodimium polymerized. (fornitore VERSALIS)

^cHP755 = Solution Styrene-butadiene copolymer (styrene 39.5% and vinyl 38.5% on the dienic portion equivalent to 23.3% on the polymer), extended with 37.5 phr of TDAE oil (FORNITORE JAPAN SYNTHETIC RUBBER)

^d SILICE ZEOSIL 1165MP (fornitore SOLVAY RHODIA OPERATIONS)

^eTESPT (50%) =Silano TESPT / Nero di carbonio N330 = 1/1= "Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (fornitore EVONIK)

^fAcido STEARICO = STEARINA N (fornitore: SOGIS)

^gOLIO TDAE = Treated distilled aromatic extract (TDAE) VIVATEC 500 Fornitore : H&R

^h TMQ = 2,2,4-trimethyl-1,2-diidroquinoline polymerized (nome comm = VULCANOX HS/LG; fornitore = LANXESS)

ⁱ CERA = Mixture of normal-paraffins, prevailing, and iso-paraffins.(nome comm: REDEZON 517 fornitore REPSOL YPF)

^k RESINA ADESIVANTE = ALPHA-METHYL-STYRENE THERMOPLASTIC RESIN (nome commerciale: IMPERA P1504 Fornitore EASTMAN)

^l OSSIDO DI ZINCO (fornitore = ZINCOL OSSIDI)

^m 6PPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina (6PPD) (da Crompton)

ⁿ2-ammino-2-metilpropan-1,3-diolo (AMPD) (da ANGUS).

^oTris(idrossimetil)amminometano (TRIS AMINO) (da ANGUS), 2-ammino-2-metilpropan-1,3-diolo (AMPD) (da ANGUS)

^pZolfo (da ZOLFINDUSTRIA)

^qN-terz-butil-2-benzotiazil sulfenammide (TBBS) (da Flexsys)

^rDifenilguanidina (Rhenogran® DPG80) (da Rhein Chemie Additives)

^sN-cicloesil-tioftalimide (PVI) (Vulkalet®G, da Lanxess)

In Tabella 10 sono riportati i dati relativi alle reazioni di vulcanizzazione.

Tabella 10. Valori di M_L , M_H , t_{s1} , t_{60} , t_{90} determinati attraverso la prova reometrica per le composizioni elastomeriche di Tabella 9^a

Es prep. miscela		23	24	25	26
M_L	[dNm]	5,6	3,8	4,0	4,4
M_H	[dNm]	20,2	20,4	20,6	21,4
t_{s1}	[min]	1,33	0,59	0,58	0,5
t_{60}	[min]	4,83	3,00	3,2	3,19
t_{90}	[min]	10,92	5,28	6,35	7,31

^a M_L valore minimo del momento torcente, misurato in dNewton x metro (dNm). M_H valore massimo del momento torcente, misurato in dNm. t_{s1} : tempo richiesto per avere l'aumento di 1 dNm del valore del momento torcente, rispetto al valore minimo M_L . t_{60} : tempo richiesto per raggiungere il 60% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H . t_{90} : tempo richiesto per raggiungere il 90% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H .

Dai dati riportati in Tabella 10 si vede come sia DPG che le molecole oggetto della presente invenzione siano molto efficaci nel ridurre il valore di M_L , parametro indicativo della viscosità del crudo:

L'accelerazione della cinetica di vulcanizzazione è analogo per DPG e per le molecole oggetto della presente invenzione. Queste ultime appaiono ridurre la reversione della miscela.

In Tabella 11 sono riportati i dati ottenuti dalle prove tensili

Tabella 11. Valori delle proprietà tensili per le composizioni elastomeriche di Tabella 9^a

Es prep. miscela		23	24	25	26
Campioni tenuti 5 min a 23°C					
Ca _{0,5}	[Mpa]	1,13	1,34	1,32	1,30
Ca ₁	[Mpa]	1,72	2,25	2,2	2,11
Ca ₃	[Mpa]	6,44	9,81	9,18	8,61
CR	[Mpa]	17,06	18,38	18,18	15,68
AR	[%]	668,4	534,8	551,5	511,4

^a Ca_{0,5}, Ca₁, Ca₃: carico a diversi livelli di allungamento, rispettivamente 50%, 100% e 300%. CR: carico a rottura. AR: allungamento a rottura

I dati in Tabella 11 mostrano che AMPD riproduce l'effetto della DPG, mentre il TRIS-AMINO porta ad un rinforzo lievemente inferiore, comunque molto superiore a quello del riferimento senza accelerante secondario

In Tabella 12 sono riportati i dati ottenuti dalle prove dinamico meccaniche

Tabella 12. Valori delle proprietà dinamico-meccaniche per le composizioni elastomeriche di

Tabella 9^a

Es prep. miscela		23	24	25	26
Misure realizzate a 0°C					
E'	[Mpa]	16,01	16,89	16,48	16,68
Tan delta		0,771	0,736	0,734	0,739
Misure realizzate a 10°C					
E'	[Mpa]	11,39	12,44	12,19	12,14
Tan delta		0,62	0,602	0,592	0,599
Misure realizzate a 23°C					
E'	[Mpa]	8,67	9,57	9,46	9,44
Tan delta		0,414	0,399	0,385	0,395
Misure realizzate a 70°C					
E'	[Mpa]	5,42	6,15	6,07	5,98
Tan delta		0,192	0,180	0,178	0,185

^a E': modulo elastico dinamico. Tan delta: rapporto tra modulo viscoso (E'') e modulo elastico (E').

I dati dinamico-meccanici in Tabella 12 mostrano sostanziale equivalenza delle mescole ottenute con gli acceleranti oggetto dell'invenzione rispetto alla DPG.

In Tabella 13 sono riportati i dati ottenuti dalle prove di abrasione.

Tabella 13. Valori di perdita in volume (test di abrasione DIN) per le composizioni elastomeriche di Tabella 9

Es prep. mescola		23	24	25	26
Perdita in volume	[mm ³]	173	107	105	114

I dati di abrasione DIN in Tabella 13 mostrano una sostanziale equivalenza delle mescole ottenute con gli acceleranti oggetto dell'invenzione rispetto alla DPG. L'abrasione DIN peggiore è stata ottenuta nel caso della mescola priva di acceleranti secondari.

Esempi 27 (confronto), 28 (confronto), 29 (invenzione), 30 (invenzione) e 31 (invenzione)

In Tabella 14 sono riportati altri esempi di composizione elastomerica secondo la presente invenzione. La composizione prevede il nero di carbonio come carica rinforzante.

Tabella 14. Formulazioni per composizioni elastomeriche

	Es 27	Es 28	Es 29	Es 30	Es 31
Ingrediente	Phr				
NR ^a	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
BR ^b	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
Nero di carbonio N115 ^c	55,00	55,00	55,00	55,00	55,00
Silice VN3 ^d	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Silano TESPT / Nero di carbonio N330 = 1/1 ^e	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Acido Stearico ^f	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Ossido di zinco ^g	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearato di zinco ^h	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Cera ⁱ	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
TMQ ^k	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
6PPD ^l	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Zolfo ^m	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
CBS ⁿ	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
DPG80 ^o	0,00	1,25	0,00	0,00	0,00
AMPD ^p	0,00	0,00	0,75	1,00	0,00
TRIS AMINO ^q	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
PVI ^r	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30

^aSMR GP = Natural rubber (poli(1,4-cis)-isoprene, fornitore SENG HIN RUBBER)

^bBR40 Europrene neocis = High cis polybutadiene (97% min). Da catalisi al neodimio. (fornitore VERSALIS)

^c da Cabot^d ULTRASIL® VN 3 GR da Evonik^e da Evonik; Silano TESPT: bis[3-(triethoxysilil)propil]tetrasolfuro^f Radiacid 444 (Oleon)^g da Zincol Ossidi^h da Sogisⁱ CERA = Mixture of normal-paraffins, prevailing, and iso-paraffins (nome comm: REDEZON 517 fornitore REPSOL YPF)^k TMQ = 2,2,4-trimethyl-1,2-diidroquinoline polymerized (nome comm = VULCANOX HS/LG; fornitore = LANXESS)^l 6PPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina (6PPD) (da Crompton)^m Zolfo (da ZOLFINDUSTRIA)ⁿ N-cyclohexyl-2-benzotiazil sulfenammide (CBS) (da Flexsys)^o Difenilguanidina (Rhenogran® DPG80) (da Rhein Chemie Additives)^p 2-ammino-2-metilpropan-1,3-diolo (AMPD) (da ANGUS).^q Tris(idrossimetil)amminometano (TRIS AMINO) (da ANGUS),^r N-cicloesil-tioftalimmide (PVI) (Vulcalent®G, da Lanxess)

In Tabella 15 sono riportati i dati relativi alle reazioni di vulcanizzazione. E' stata scelta una condizioni di vulcanizzazione, 140°C e 120 minuti, tipica per questo tipo di formulazioni, quando esse vengano applicate ad esempio in pneumatici per utilizzo in agricoltura.

Tabella 15. Valori di M_L e di tempo di scottatura (tempo di scorch) t_{s5} determinati attraverso la prova di scorch per le composizioni elastomeriche preparate di Tabella 14^a

Es prep. miscela		27	28	29	30	31
M_L	[dNm]	10,54	9,67	9,16	9,52	9,57
t_{s5}	[min]	30,3	16,5	23,2	22,5	19,3

^a M_L : minimo valore di Modulo; Tempo di scorch = t_{s5} = tempo necessario per avere un aumento del momento torcente pari a 5 dNm.

M_L è indicativo della viscosità del crudo. Dai dati in Tabella 15, si nota come DPG sia molto efficace nel ridurlo, e come le due molecole oggetto della presente invenzione diano simili risultati, anche migliori di DPG nel caso del TRIS-AMINO. Il t_5 a 130°C è indicativo della finestra di lavorabilità delle mescole: è auspicabile che sia di almeno 15 minuti per evitare potenziali problemi di processo: la DPG porta a valori accettabili ma potenzialmente critici, mentre le due molecole oggetto della presente invenzione mostrano risultati migliorativi.

Tabella 16. Valori di M_L , M_H , t_{s1} , t_{60} , t_{90} determinati attraverso la prova reometrica, condotta a 140°C per 120 minuti, per le composizioni elastomeriche di Tabella 14^a

Es prep. miscela		27	28	29	30	31
M_L	[dNm]	5,2	4,8	4,7	4,8	5,0
M_H	[dNm]	23,7	27,2	26,6	27,8	28,7
t_{s1}	[min]	10,8	5,8	8,3	7,5	7,5
t_{60}	[min]	33,5	19,2	24,9	24,0	21,3
t_{90}	[min]	55,9	35,8	44,2	40,9	36,5

^a M_L : valore minimo del momento torcente, misurato in dNewton x metro (dNm). M_H : valore massimo del momento torcente, misurato in dNm. t_{s1} : tempo richiesto per avere l'aumento di 1 dNm del valore del momento torcente, rispetto al valore minimo M_L . t_{60} : tempo richiesto per raggiungere il 60% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H . t_{90} : tempo richiesto per raggiungere il 90% del valore del momento torcente, rispetto al valore massimo M_H .

Dai dati in Tabella 16, si osserva che sia DPG che le molecole oggetto della presente invenzione sono efficaci nel ridurre i valori di M_L , indicativi della viscosità del crudo. In particolare, riduzione maggiore si ottiene nel caso del TRIS-AMINO.

Tutte le molecole aggiunte alla formulazione con il ruolo di acceleranti secondari, sia DPG che le molecole oggetto della presente invenzione, provocano una diminuzione dei tempi di vulcanizzazione, dal tempo di induzione alla vulcanizzazione t_{s1} , ai tempi di riferimento per la formazione del reticolo t_{60} e t_{90} .

In Tabella 17 sono riportati i valori ottenuti dalle prove tensili.

Tabella 17. Valori delle proprietà tensili per le composizioni elastomeriche preparate negli esempi di Tabella 14^a

Es prep. miscela		27	28	29	30	31
Durezza @23°C	IRHD	76,8	80,6	78,9	80,6	80,7
Durezza @70°C	IRHD	69,9	73,2	72,6	73,8	74,1
Campioni tenuti 5 min a 23°C						
$Ca_{0,5}$	[Mpa]	1,74	2,08	1,99	2,13	2,14
Ca_1	[Mpa]	2,81	3,55	3,36	3,64	3,69
Ca_3	[Mpa]	12,63	15,08	14,71	15,47	15,59
CR	[Mpa]	20,65	21,08	21,16	21,74	19,07
AR	[%]	501	445	447	449	395

^a $Ca_{0,5}$, Ca_1 , Ca_3 : carico a diversi livelli di allungamento, rispettivamente 50%, 100% e 300%. CR: carico a rottura. AR: allungamento a rottura

Dai dati in Tabella 17 si osserva che sia DPG che le molecole oggetto della presente invenzione provocano un aumento della durezza IRHD sia a 23°C che a 70°C. DPG porta però anche ad un aumento, indesiderato, della differenza di durezza fra 23°C e 70°C.

Tabella 18. Valori delle proprietà dinamico-meccaniche per le composizioni elastomeriche di

Tabella 14^a

Es prep. mescola		27	28	29	30	31
Misure realizzate a 10°C						
E'	[Mpa]	9,93	10,96	10,52	10,87	11,27
Tan delta		0,297	0,284	0,282	0,288	0,282
Misure realizzate a 23°C						
E'	[Mpa]	9,10	9,96	9,58	10,19	10,28
Tan delta		0,264	0,250	0,247	0,2512	0,248
Misure realizzate a 70°						
E'	[Mpa]	7,03	7,83	7,54	7,77	8,07
Tan delta		0,206	0,193	0,188	0,193	0,187

^a E': modulo elastico dinamico. Tan delta: rapporto tra modulo viscoso (E'') e modulo elastico (E').

In Tabella 19 sono riportati i dati ottenuti dalle prove di abrasione.

Tabella 19 Valori di perdita in volume (test di abrasione) per le composizioni elastomeriche di

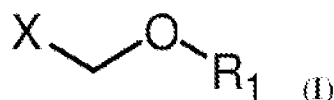
Tabella 14

Es prep. mescola		27	28	29	30	31
Perdita in volume	[mm ³]	35,4	34,6	34,8	34,7	35,1

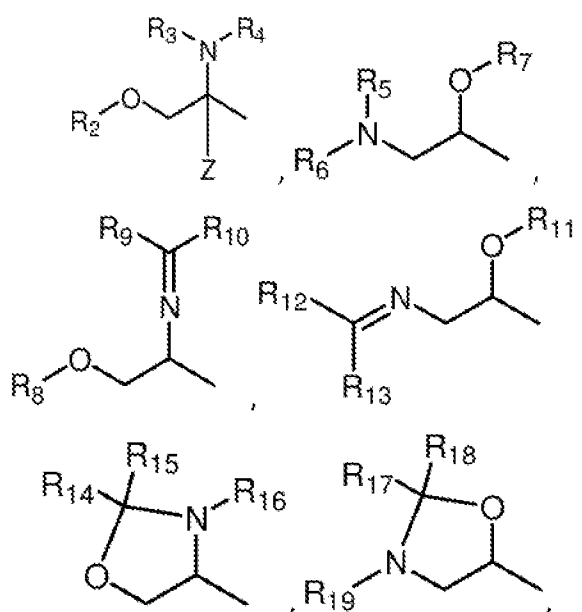
Risultati sostanzialmente equivalenti sono dunque ottenuti con DPG e con le molecole oggetto della presente invenzione sia per quanto riguarda i cariche dinamici che per quanto riguarda l'abrasione.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione elastomerica vulcanizzabile comprendente almeno un elastomero dienico, almeno una carica rinforzante, almeno un sistema di vulcanizzazione a base di zolfo ed almeno un composto di formula (I)



in cui detto composto di formula (I) è presente in quantità da 0,3 phr a 20 phr, ed in cui X è scelto nel gruppo costituito da:



in cui R₁, R₂, R₇, R₈, R₁₁, R₁₆ ed R₁₉ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchenile o alchinile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, arile, alchil-arile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchenil-arile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, alchinil-arile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, eteroarile;

almeno uno fra R₃ e R₄ ed almeno uno fra R₅ e R₆ è idrogeno;

solo uno fra R₃ e R₄ e solo uno fra R₅ e R₆ può essere acile, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile;

R₉ ed R₁₀ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, con la condizione che:

- R₉ ed R₁₀ non sono contemporaneamente idrogeno;

oppure R₉ ed R₁₀ possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;
- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di carbonio del gruppo imminico;

oppure R₉ ed R₁₀ possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R₁₂ ed R₁₃ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C₂-C₂₂ lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato; non possono essere contemporaneamente idrogeno con la condizione che:

- R₁₂ ed R₁₃ non sono contemporaneamente idrogeno;

oppure R₁₂ ed R₁₃ possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;
- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di carbonio del gruppo imminico;

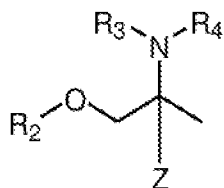
oppure R₁₂ ed R₁₃ possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R₁₄, R₁₅, R₁₇, ed R₁₈ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato purchè non ramificato su C₁, alchenile o alchinile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, alchil-arile con alchile che può essere C₁-C₂₂ lineare o ramificato con gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchenil-arile con

alchenile C_2-C_{22} lineare o ramificato con gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchinil-arile con alchinile C_2-C_{22} lineare o ramificato con gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato;

oppure R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} possono formare cicli a 5 e 6 atomi di carbonio.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 è idrogeno.
3. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui X è

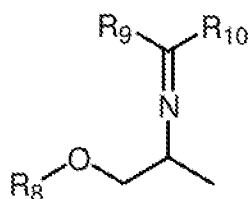


in cui R_2 è scelto nel gruppo costituito da: H, CH_3 , $CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

R_3 ed R_4 sono idrogeno;

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile; preferibilmente R_2 è idrogeno.

4. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui X è

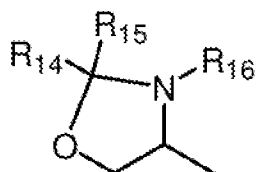


in cui R_9 e R_{10} formano policicli fusi formati da un numero di atomi di carbonio da 7 a 9;

ed in cui R_8 è scelto nel gruppo costituito da: H, CH_3 , $CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

oppure in cui R_9 è H, R_{10} è $-CH$ o $-CH-C_6H_5$ ed R_8 è scelto nel gruppo costituito da: H, $-CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9.

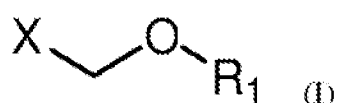
5. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui X è



in cui R_{14} e R_{15} possono essere uguali o diversi fra di loro e sono scelti nel gruppo costituito da: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH(CH_3)_2$

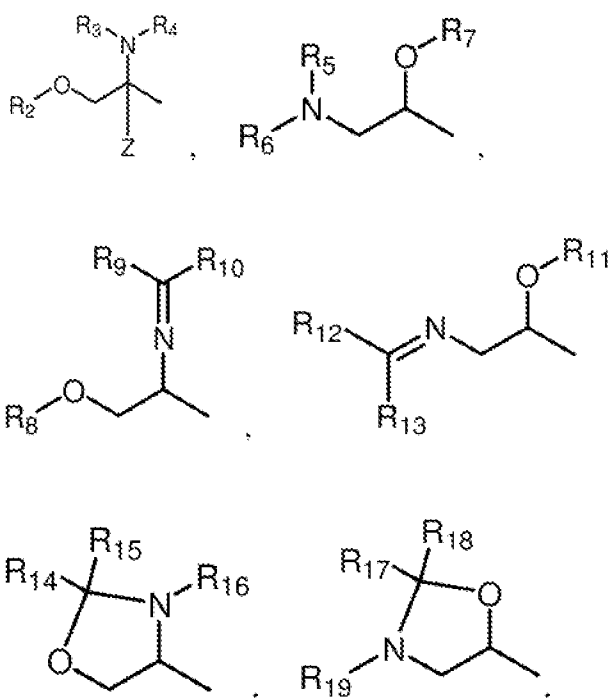
- ed in cui R_{16} è scelto nel gruppo costituito da: H, $-CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9.
6. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui il composto di formula (I) è presente nella composizione elastomerica in quantità da 0,4 a 10 phr, preferibilmente da 0,5 phr a 5 phr.
 7. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui detto elastomero dienico contiene insaturazioni nella catena polimerica principale ed ha una temperatura di transizione vetrosa (T_g) inferiore a 20°C, preferibilmente compresa tra 0 e -90°C.
 8. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, in cui detto elastomero dienico è scelto nel gruppo costituito da: poli(1,4-cis-isoprene), poli(3,4-isoprene), poli(butadiene), copolimeri isoprene/isobutene alogenati, copolimeri 1,3-butadiene/acrilonitrile, copolimeri stirene/1,3-butadiene, copolimeri stirene/isoprene/1,3-butadiene, copolimeri stirene/1,3-butadiene/acrilonitrile o loro miscele.
 9. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere inoltre un elastomero di una o più mono-olefine, dette mono-olefine sono scelte tra etilene e 1-olefine che contengano da 3 a 12 atomi di carbonio.
 10. Composizione secondo la rivendicazione precedente, caratterizzata dal fatto che detto elastomero di una o più mono-olefine contiene un diene contenente da 4 a 20 atomi di carbonio.
 11. Composizione secondo la rivendicazione precedente, caratterizzata dal fatto che detto diene è scelto nel gruppo costituito da: 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-esadiene, 1,4-cicloesadiene, 5-etilidene-2-norbornene, 5-metilene-2-norbornene, vinilnorbornene o loro miscele.
 12. Composizione secondo la rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto che detto diene è alogenato.
 13. Composizione secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto che detto elastomero di una o più mono-olefine è scelto nel gruppo costituito da: copolimeri etilene/propilene (EPR) o copolimeri etilene/propilene/diene (EPDM), poli(isobutene).
 14. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere inoltre un accelerante primario scelto nel gruppo costituito da: tiazoli, sulfenammidi, xantogenati, in quantità da 0,1 a 10 phr, preferibilmente da 0,5 a 5 phr.

15. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che detta carica rinforzante è scelta nel gruppo costituito da: nero di carbonio, silice, allumina, alluminosilicati, calcio carbonato caolino o loro miscele in quantità compresa tra 0,1 e 200 phr, preferibilmente in quantità compresa tra 10 e 170 phr.
16. Composizione secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto che detto sistema di vulcanizzazione a base di zolfo comprende una quantità di zolfo compresa in un intervallo da 0,5 a 10 phr, preferibilmente da 0,8 a 5 phr, più preferibilmente da 1 phr a 3 phr.
17. Uso di un composto di formula (I)



come accelerante per la vulcanizzazione di composizioni elastomeriche comprendenti almeno un elastomero dienico, almeno una carica rinforzante ed almeno un sistema di vulcanizzazione a base di zolfo,

in cui X è scelto nel gruppo costituito da:



in cui:

R₁, R₂, R₇, R₈, R₁₁, R₁₆ ed R₁₉ sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchenile o alchinile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, arile, alchil-arile C₁-C₂₂ lineare o ramificato, alchenil-arile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, alchiril-arile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchile C₂-C₂₂ lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C₃-C₂₂ lineare o ramificato, acil-arile, acil-

alchil-arile con acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C_3-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato, eteroarile;

almeno uno fra R_3 e R_4 ed almeno uno fra R_5 e R_6 è idrogeno;

solo uno fra R_3 e R_4 e solo uno fra R_5 e R_6 può essere acile, acil-arile, acil-alchil-arile con acil-alchile C_2-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenil-arile con acil-alchenile C_3-C_{22} lineare o ramificato, acil-alchinil-arile con acil-alchinile C_3-C_{22} lineare o ramificato;

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile;

R_9 ed R_{10} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato, con la condizione che:

- R_9 ed R_{10} non sono contemporaneamente idrogeno;

oppure R_9 ed R_{10} possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:

- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;
- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di carbonio del gruppo imminico;

oppure R_9 ed R_{10} possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R_{12} ed R_{13} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, un gruppo alchenilico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo alchilidenico C_2-C_{22} lineare o ramificato, un gruppo arilico, un gruppo alchilarilico con alchile C_1-C_{22} lineare o ramificato; non possono essere contemporaneamente idrogeno con la condizione che:

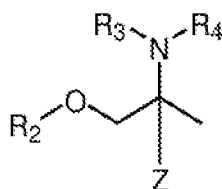
- R_{12} ed R_{13} non sono contemporaneamente idrogeno;
oppure R_{12} ed R_{13} possono formare un anello, che può contenere un numero di atomi da 3 a 20 e uno o due eteroatomi scelti fra O o N; con la condizione che:
- quando detto anello comprende detti eteroatomi il numero totale di atomi dell'anello è 5 o 6;

- quando l'anello contiene 2 eteroatomi, essi possono essere in posizione 1,2 oppure 1,3, considerando come posizione 1 la posizione che si trova più vicina all'atomo di Carbonio del gruppo imminico;
oppure R_{12} ed R_{13} possono formare policicli formati da un numero di atomi di carbonio che può andare da 5 a 20, fusi oppure spiro, con o senza atomi a testa di ponte;

R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} sono indipendentemente scelti nel gruppo costituito da: idrogeno, alchile C_1 - C_{22} lineare o ramificato purchè non ramificato su C_1 , alchenile o alchinile C_2 - C_{22} lineare o ramificato, alchil-arile con alchile che può essere C_1 - C_{22} lineare o ramificato con gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchenil-arile con alchenile C_2 - C_{22} lineare o ramificato e gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, alchinil-arile con alchinile C_2 - C_{22} lineare o ramificato e gruppo arile non direttamente legato all'ossazolidina, acil-alchile C_2 - C_{22} lineare o ramificato, acil-alchenile o acil-alchinile C_3 - C_{22} lineare o ramificato;

oppure R_{14} , R_{15} , R_{17} , ed R_{18} formano cicli a 5 e 6 atomi di carbonio.

18. Uso secondo la rivendicazione 17, in cui R_1 è idrogeno.
19. Uso secondo la rivendicazione 17, in cui X è

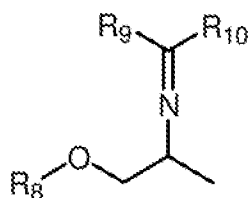


in cui R_2 è scelto nel gruppo costituito da: H, $-CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

R_3 ed R_4 sono idrogeno;

Z è scelto nel gruppo costituito da: idrogeno, metile, etile, idrossimetile; preferibilmente R_2 è idrogeno.

20. Uso secondo la rivendicazione 17, in cui X è

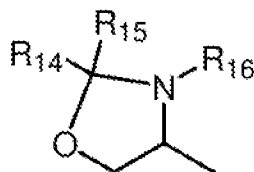


in cui R_9 e R_{10} formano policicli fusi formati da un numero di atomi di carbonio da 7 a 9

ed in cui R_8 è scelto nel gruppo costituito da: H, $-CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9;

oppure in cui R_9 è H, R_{10} è $-CH$ o $-CH-C_6H_5$ ed R_8 è scelto nel gruppo costituito da: H, $-CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9.

21. Uso secondo la rivendicazione 17, in cui X è



in cui R_{14} e R_{15} possono essere uguali o diversi fra di loro e sono scelti nel gruppo costituito da: $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH(CH_3)_2$

ed in cui R_{16} è scelto nel gruppo costituito da: H, $-CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$ con n compreso tra 0 e 16, preferibilmente tra 0 e 9.

22. Processo per vulcanizzazione di composizioni elastomeriche comprendente le seguenti fasi:

-mescolare almeno un elastomero dienico, almeno un sistema di vulcanizzazione contenente zolfo, almeno una carica rinforzante, almeno un accelerante scelto nel gruppo costituito da tiazoli, sulfenammidi, xantogenati, in quantità compresa tra 0,1 e 10 phr, preferibilmente in quantità compresa tra 0,5 e 5 phr ed almeno un accelerante di formula (I) secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 16, in cui detto composto di formula (I) è presente in quantità da 0,3 phr a 20 phr;

- scaldare la miscela ad una ad una pressione da 5×10^5 a 20×10^5 Pa, preferibilmente da 13×10^5 a 18×10^5 Pa, e ad una temperatura compresa tra 120 e 200°C, preferibilmente fra 140 e 180°C, per un tempo compreso tra 5 e 200 minuti, preferibilmente 10 e 40 minuti.

23. Pneumatico comprendente almeno un semilavorato realizzato mediante la composizione elastomerica vulcanizzabile secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 16.
24. Pneumatico secondo la rivendicazione 23, in cui detto almeno un semilavorato è una fascia battistrada.
25. Pneumatico secondo la rivendicazione 23 o 24, in cui detto almeno un semilavorato comprende la composizione elastomerica vulcanizzabile secondo la rivendicazione 15 in cui detta carica rinforzante comprende silice.

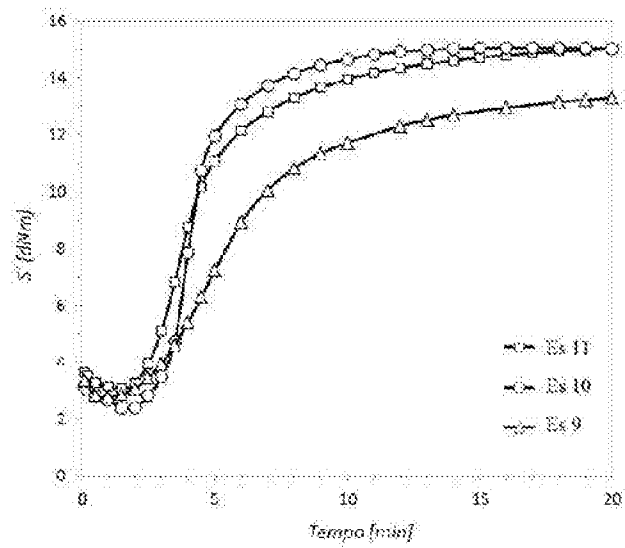


FIG. 1

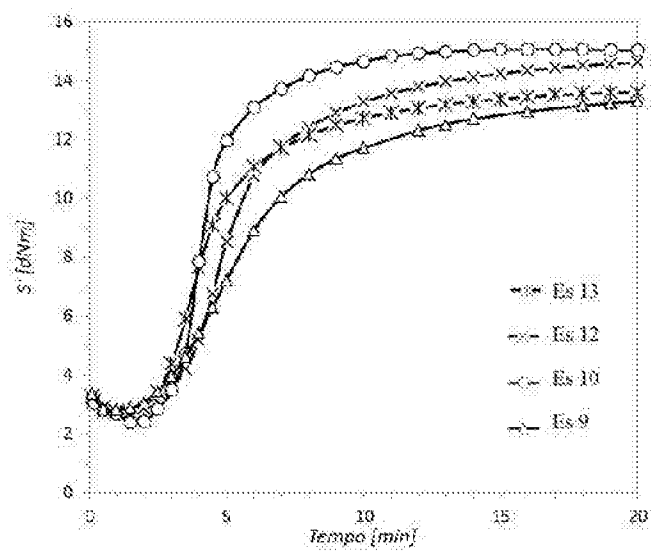


FIG. 2

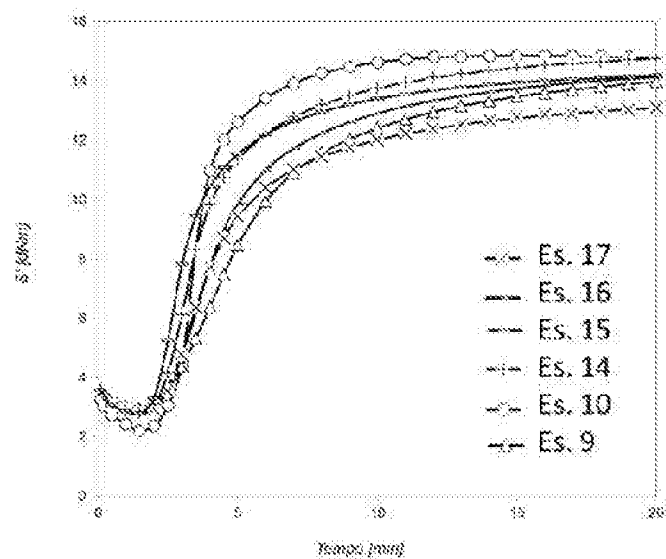


FIG. 3

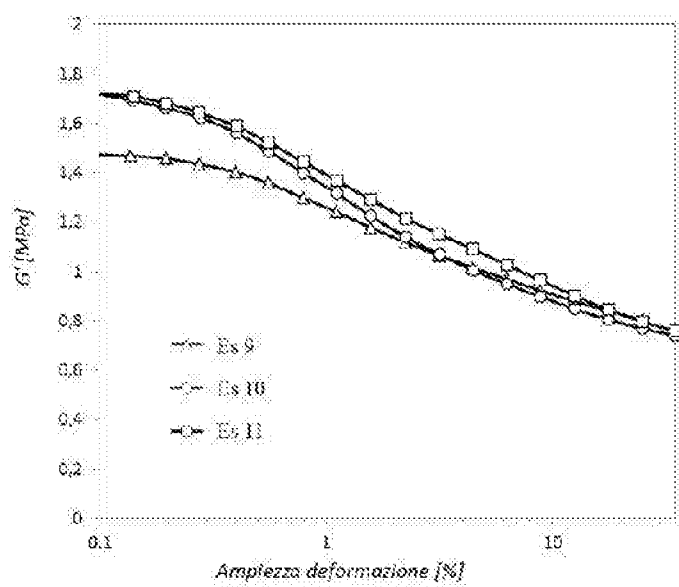


FIG. 4

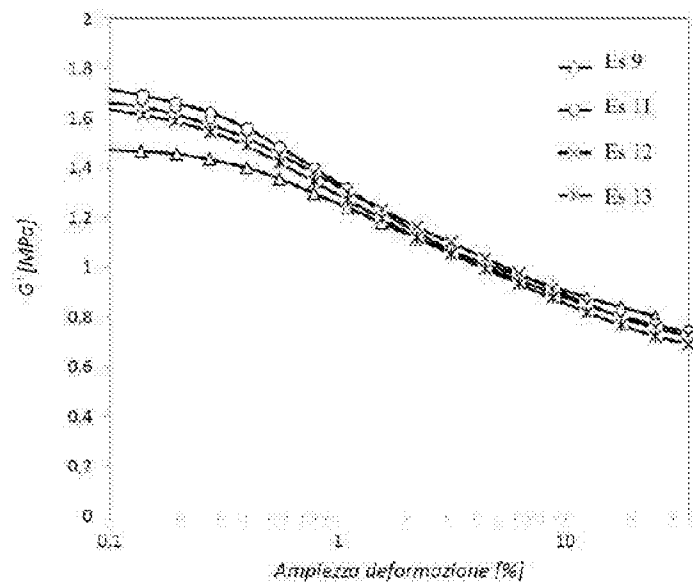


FIG. 5

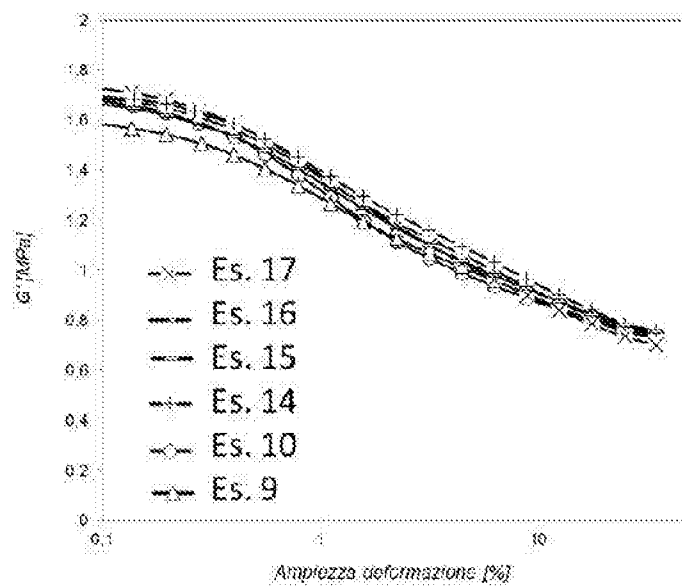


FIG. 6

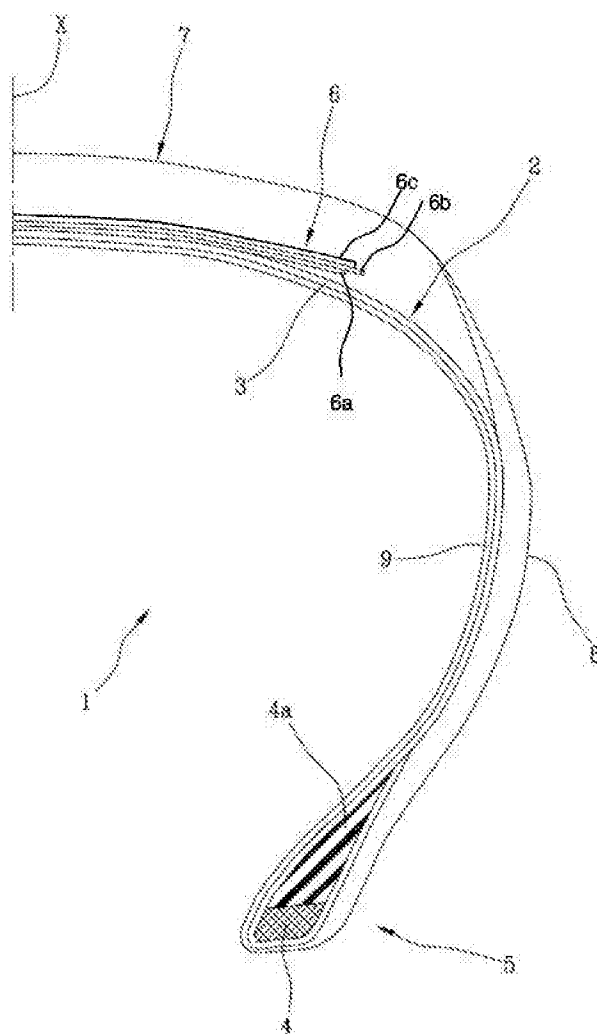


FIG. 7