



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102009901771596
Data Deposito	07/10/2009
Data Pubblicazione	07/04/2011

Classifiche IPC

Titolo

METODO A BASSO CONSUMO ENERGETICO PER LA PREPARAZIONE DI MESCOLE DI GOMMA.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO A BASSO CONSUMO ENERGETICO PER LA PREPARAZIONE DI
MESCOLE DI GOMMA"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-0031 (GIAPPONE)

Inventori: COTUGNO Salvatore, STRAFFI Paolo

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo a basso consumo energetico per la preparazione di mescole di gomma.

Generalmente, la preparazione di mescole a base di gomma viene realizzata mediante l'utilizzo di opportuni miscelatori denominati Banbury, nei quali le sostanze costituenti la mescola vengono addizionate alla base polimerica per esserne e opportunamente miscelate e disperse.

In particolare, la preparazione della mescola in Banbury richiede almeno due fasi di miscelazione. Infatti, la preparazione è suddivisa in una prima fase di miscelazione ad alta temperatura e per tempi più lunghi detta preparazione della mescola madre, dove vengono addizionati e miscelati alla base polimerica gli ingredienti quali il nero di carbonio, la silice, l'agente

silanico, l'ossido di Zinco, l'acido stearico, la cera, gli antiossidanti ecc e una fase di miscelazione a temperatura più bassa detta completamento della mescola madre, dove alla mescola in preparazione ottenuta dalla prima fase vengono aggiunti gli agenti di vulcanizzazione quali lo Zolfo e gli acceleranti. Una tale necessità è dovuta al fatto di dover garantire la dispersione degli agenti vulcanizzanti senza rischiare di raggiungere quei valori di temperatura tali da favorire una precoce vulcanizzazione della mescola.

In particolare, le fasi di mescolamento posso essere superiori a due e possono prevedere fasi di premasticazione del polimero, o più fasi per preparazione della mescola madre e fasi di rimescolamento della mescola madre senza aggiunta di ingredienti

Come può sembrare ovvio ad un tecnico del ramo, la preparazione delle mescole di gomma come sopra descritto richiede un consumo di energia elevato, soprattutto se lo si rapporta alla produzione globale delle mescole nell'industria dei pneumatici. In particolare, va considerato che spesso per migliorare le qualità della mescola è richiesta l'aggiunta di particolari ingredienti quali le cariche di rinforzo, o di diminuire l'utilizzo di oli di processo. Tali variazioni hanno l'effetto di aumentare la viscosità della mescola con la conseguenza di

aumentare l'energia necessaria alla miscelazione.

Inoltre, attualmente nel mondo industriale vi è la necessità di ridurre drasticamente le emissioni di anidride carbonica per ovvie motivazioni ambientali. Nello specifico, le autorità internazionali stanno emanando una serie di leggi che impongono il contenimento entro certi livelli delle emissioni di anidride carbonica e, quindi, del consumo di energia.

Nell'industria della gomma era, quindi, sentita l'esigenza di disporre di un metodo per la preparazione delle mescole che garantisse un consumo di energia più basso di quelli dell'arte nota.

È stato sorprendentemente ed inaspettatamente trovato dalla Richiedente un metodo per la preparazione di mescole di gomma a partire da emulsioni acquose.

Oggetto della presente invenzione è un metodo per la preparazione di una mescola di gomma comprendente in successione:

- una fase di miscelazione, in cui almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, degli agenti di vulcanizzazione ed un tensioattivo di formula molecolare (I) vengono dispersi in acqua ed opportunamente miscelati per l'ottenimento di una emulsione acquosa; e
- una fase di separazione, in cui un agglomerato costituente la mescola di gomma è realizzato nella

precedente fase di miscelazione viene separato da una rimanente fase liquida dell'emulsione;



in cui:

X è un atomo o un gruppo anionico

ognuno di R_1 , R_2 e R_3 , uguali o diversi tra loro, è C_mH_{2m+1} con m compreso tra 1 e 3, o CH_2CHCH_2 o $CHCHCH_3$

ognuno di R_4 , R_6 e R_7 , uguali o diversi tra loro, è CH_2CHCH_2 o $CHCHCH_3$

n è 0 o 1

y è 1 se n è 1; y è 1 o 2 se n è 0

R_5 è un gruppo alifatico $C_{15}-C_{22}$ quando n è 0; è un gruppo alifatico C_8-C_{16} quando n è 1

quando n è 0, almeno uno tra R_1 , R_2 , R_3 e R_5 comprende un doppio legame.

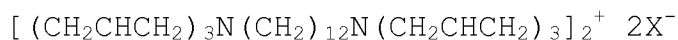
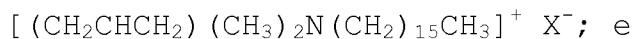
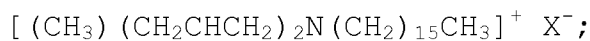
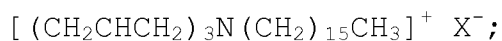
Preferibilmente, il metodo comprende anche una fase di riposo, in cui l'emulsione ottenuta dalla fase di miscelazione viene mantenuta in assenza di agitazione fino alla formazione di un agglomerato costituente la miscela di gomma.

Preferibilmente, R_1 , R_2 e R_3 sono CH_2CHCH_2 e più preferibilmente, n è 1 e R_5 è un gruppo alifatico saturo.

Preferibilmente, R_5 comprende un doppio legame e n è 0.

Preferibilmente, il tensioattivo ha una formula

molecolare compresa nel gruppo composto da:



Preferibilmente, X^- è I^- o Br^-

Preferibilmente, il tensioattivo è utilizzato in una quantità compresa tra 0,01 e 10 phr.

Preferibilmente, nella fase di miscelazione gli ingredienti della mescola ed il tensioattivo di formula molecolare (I) vengono miscelati in acqua mediante ultrasuoni.

Gli esempi che seguono servono a scopo illustrativo e non limitativo, per una migliore comprensione dell'invenzione.

ESEMPI

Negli esempi sotto riportati sono state preparate otto mescole (A, B, C, D, E₁, E₂, E₃, E₄) utilizzando cinque differenti tensioattivi (a, b, c, d, e) aventi la formula molecolare (I).

Di seguito sono descritti i cinque tensioattivi utilizzati:

- il tensioattivo (a) è di formula molecolare $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]^+ \text{Br}^-$.
- il tensioattivo (b) è di formula molecolare

$[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]^+ \text{I}^-$.

- il tensioattivo (c) è di formula molecolare $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]^+ \text{I}^-$.

- il tensioattivo (d) è di formula molecolare $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]^+ \text{I}^-$.

- il tensioattivo (e) è di formula molecolare $[(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_3]^{2+} 2\text{Br}^-$.

- MESCOLE A, B, C, D -

Preparazione

In Tabella I sono riportate le composizioni in phr delle mescole preparate secondo il metodo della presente invenzione utilizzando i tensioattivi (a) - (d) e di una mescola di confronto ottenuta con la miscelazione in Banbury ed avente la medesima composizione ad eccezione della presenza dei tensioattivi.

TABELLA I

	A	B	C	D	Conf. (1)
SBR	100				
N660	40				
S	2				
TBBS	2				
ZnO	2				
ACIDO STEARICO	1				
Tensioattivo (a)	2	--	--	--	--
Tensioattivo (b)	--	2	--	--	--
Tensioattivo (c)	--	--	2	--	--
Tensioattivo (d)	--	--	--	2	--

In particolare le mescole A - D sono state realizzate mediante il seguente procedimento:

- fase di miscelazione: tutti gli ingredienti sono stati dispersi contemporaneamente in un volume di 1 L di

acqua. La soluzione acquosa risultante è stata sottoposta ad agitazione meccanica per un tempo pari a 30 minuti e, successivamente, è stata sottoposta a sonicazione per un tempo pari a 15 min. ottenendo, così, una emulsione acquosa;

- fase di riposo: l'emulsione acquosa ottenuta è stata lasciata riposare in assenza di agitazione per 60 min. fino alla formazione di una chiaramente distinguibile fase solida in acqua;

- fase di separazione: la fase solida è stata separata mediante un processo di filtrazione la quale può essere seguita da una fase di essiccazione.

La fase di riposo è preferibile ma non necessaria, in quanto è stato constatato che qualora si utilizzino alcuni tensioattivi, la fase di riposo può anche non esserci.

Studi di laboratorio hanno misurato una diminuzione del consumo di energia pari al 30% rispetto al metodo convenzionale in Banbury.

Test di laboratorio

Le mescole così ottenute e la mescola di confronto Conf.(1) sono state sottoposte sia a prove reometriche in accordo con la norma ASTM D5289 utilizzando una temperatura di 145°C sia a test relativi alle proprietà fisiche in accordo con la norma ASTM D412C.

In Tabella II sono riportati i valori ottenuti per i quali le grandezze MH e ML sono espresse in dNm, T'10, T'50 e T'90 sono espresse in minuti e i valori relativi alle proprietà fisiche in Mpa.

TABELLA II

	A	B	C	D	Conf. (1)
ML	1.51	1.00	1.29	0.57	1.35
MH	5.09	4.94	5.78	5.00	5.94
T'10	0.16	0.12	0.12	0.17	1.67
T'50	0.91	0.81	0.66	1.16	2.66
T'90	5.55	4.25	2.20	5.22	4.74
TB	12.53	15.09	14.93	12.77	13.06
10%	0.6	0.48	0.51	0.46	0.49
25%	1.02	0.79	0.87	0.88	0.93
50%	1.66	1.19	1.35	1.4	1.54
75%	2.54	1.59	1.91	1.96	2.27
100%	3.79	2.13	2.65	2.7	3.22
200%	11.15	5.73	7.45	7.05	8.43
300%		10.61	13.52	12.43	
400%		15.58			
500%					
EB%	215	388	324	307	279

Come si evince dai dati riportati in Tabella II, le mescole preparate con il metodo della presente invenzione presentano delle caratteristiche reometriche e fisiche che non si discostano sensibilmente da quelle di una mescola preparata con il metodo convenzionale in Banbury potendo, così, rappresentarne una valida e concreta alternativa.

- MESCOLE E₁, E₂, E₃, E₄ -

Preparazione

In Tabella III sono riportate le composizioni in phr delle mescole preparate secondo il metodo della presente

invenzione utilizzando il tensioattivo (e) in quattro differenti quantità e di una mescola di confronto ottenuta con la miscelazione in Banbury ed avente la medesima composizione chiaramente senza i tensioattivi.

TABELLA III

	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	Conf. (2)
SBR	100				
N660	40				
S	2				
TBBS	2				
ZnO	2				
ACIDO STEARICO	1				
Tensioattivo (e)	8	6	4	2	--

Il procedimento utilizzato per le mescole E₁ - E₄ è il medesimo descritto per le mescole A - D.

Anche in questo caso si è potuta riscontrare una diminuzione dell'uso di energia pari al 30% rispetto al metodo convenzionale in Banbury.

Test di laboratorio

Le mescole E₁ - E₄ e la mescola di confronto Conf.(2) sono state sottoposte sia a prove reometriche sia a test relativi alle proprietà fisiche secondo le condizioni sopra riportate per le mescole A - D.

In Tabella IV sono riportati i valori ottenuti.

TABELLA VI

	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	Conf. (2)
ML	1.03	0.8	0.71	0.53	1.81
MH	19.1	18.63	18.19	16.79	21.25

T'10	27.91	24.14	20.96	16.88	32.04
T'90	43.23	39.34	35.88	35.03	43.76
TB	6.76	13.16	14.69	12.36	11.91
10%	0.33	0.45	0.49	0.53	0.50
25%	0.55	0.75	0.84	0.94	0.93
50%	0.68	0.99	1.39	1.52	1.53
75%	0.76	1.15	2.05	2.18	2.26
100%	0.82	1.36	3.13	3.11	3.23
200%	1.25	2.76	8.6	9.49	9.69
300%	2.15	5.26	12.28		
400%	3.44	8.29			
500%	4.84	11.75			
EB%	669	541	343	254	224

Come precedentemente commentato per i dati di Tabella II, anche in questo le mescole preparate con il metodo della presente invenzione presentano delle caratteristiche reometriche e fisiche in linea con quelle della mescola di confronto preparata con il metodo convenzionale in Banbury.

La presente invenzione offre il grande vantaggio di poter preparare mescole di gomma garantendo un notevole risparmio di energia senza per questo compromettere le caratteristiche della mescola stessa. Infatti, un risparmio del 30% di energia per la preparazione di una singola mescola è una quantità incredibilmente grande se la si rapporta alla produzione globale di mescole. Come può risultare ovvio ad un tecnico del ramo, un tale risparmio energetico è molto interessante quando applicato all'industria dei pneumatici. Infatti, tutte le mescole

costituenti le differenti parti del pneumatico possono essere realizzate con il metodo oggetto della presente invenzione e, quindi, comportare un notevole risparmio energetico per ogni pneumatico prodotto.

Inoltre, un altro vantaggio del metodo della presente invenzione è relativo alla maggiore produttività che questo comporta nei confronti dei metodi convenzionali. Infatti, la mescola potrà essere preparata in una sola fase di miscelazione, in cui gli agenti vulcanizzanti possono essere addizionati insieme a tutti gli altri ingredienti della mescola, potendo realizzare una ottima dispersione di tutti gli ingredienti senza per questo rischiare di raggiungere temperature tali da favorire una precoce vulcanizzazione.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la preparazione di una miscela di gomma comprendente in successione:

- una fase di miscelazione, in cui almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, degli agenti di vulcanizzazione ed un tensioattivo di formula molecolare (I) vengono dispersi in acqua e miscelati per l'ottenimento di una emulsione acquosa; e

- una fase di separazione, in cui un agglomerato costituente la miscela di gomma e realizzato nella precedente fase di miscelazione viene separato da una rimanente fase liquida dell'emulsione;



in cui:

X è un atomo o un gruppo anionico

ognuno di R_1 , R_2 e R_3 , uguali o diversi tra loro, è C_mH_{2m+1} con m compreso tra 1 e 3, o CH_2CHCH_2 o $CHCHCH_3$

ognuno di R_4 , R_6 e R_7 , uguali o diversi tra loro, è CH_2CHCH_2 o $CHCHCH_3$

n è 0 o 1

y è 1 se n è 1; y è 1 o 2 se n è 0

R_5 è un gruppo alifatico $C_{15}-C_{22}$ quando n è 0; è un gruppo alifatico C_8-C_{16} quando n è 1

quando n è 0, almeno uno tra R_1 , R_2 , R_3 e R_5 comprende un doppio legame.

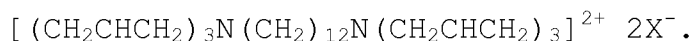
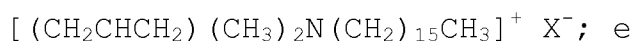
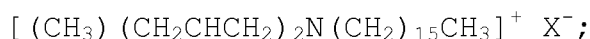
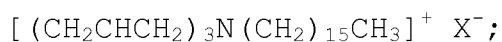
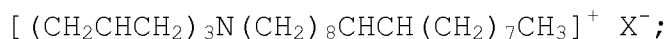
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di riposo, in cui l'emulsione ottenuta dalla fase di miscelazione viene mantenuta in assenza di agitazione fino alla formazione di un agglomerato costituente la miscela di gomma.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che R_1 , R_2 e R_3 sono CH_2CHCH_2 .

4. Metodo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che n è 1 e R_5 è un gruppo alifatico saturo.

5. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che R_5 comprende un doppio legame e n è 0.

6. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il tensioattivo di formula molecolare (I) ha una formula molecolare compresa nel gruppo composto da:



7. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che X^- è I^- o Br^- .

8. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il detto tensioattivo è utilizzato in una quantità compresa tra 0,01 e 10 phr.

9. Metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la detta fase di miscelazione

comprende una miscelazione mediante ultrasuoni.

10. Mescola di gomma caratterizzata dal fatto di essere stata preparata dal metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

11. Prodotto in gomma caratterizzato dal fatto di essere realizzato con una mescola secondo la rivendicazione 10.

12. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere almeno una parte in gomma realizzata con una mescola secondo la rivendicazione 10.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Elena CERBARO