

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000028922
Data Deposito	15/11/2021
Data Pubblicazione	15/05/2023

Classifiche IPC

Titolo

COMPOSIZIONI PER MESCOLE ELASTOMERICHE COMPREDENTI UN NUOVO SISTEMA RETICOLANTE SECONDARIO E PNEUMATICI CHE LE COMPREDONO
--

DESCRIZIONE

annessa a domanda di brevetto per BREVETTO D'INVENZIONE INDUSTRIALE
avente per titolo:

- 5 **“COMPOSIZIONI PER MESCOLE ELASTOMERICHE COMPRENDENTI UN
NUOVO SISTEMA RETICOLANTE SECONDARIO E PNEUMATICI CHE LE
COMPREDONO”**

A nome: PIRELLI TYRE S.P.A., società di nazionalità italiana con sede in
 Milano

- 10 Mandatari: vedasi lettera d'incarico.

CAMPO DELL'INVENZIONE

- La presente invenzione riguarda composizioni per mescole elastomeriche per
pneumatici comprendenti un nuovo sistema reticolante secondario comprendente
15 un agente scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi sali. La presente invenzione è
inoltre relativa a componenti di pneumatici e pneumatici per ruote di veicoli che
comprendono tale mescola elastomerica.

STATO DELL'ARTE

- Nell'industria dei pneumatici la reticolazione a zolfo (vulcanizzazione o reticolazione
20 primaria) è un processo comunemente impiegato per migliorare le proprietà
meccaniche delle gomme.

In particolare, la reticolazione a zolfo avviene in seguito a riscaldamento nella fase
cosiddetta di vulcanizzazione con formazione di legami a base zolfo. Attraverso la
vulcanizzazione si ottiene un materiale elastico e poco rigonfiabile.

- 25 La reticolazione a zolfo influenza la durezza, l'elasticità, l'isteresi del materiale
elastomerico e, di conseguenza, le proprietà e il comportamento dello pneumatico
che lo incorpora.

- Tipicamente, con i sistemi di reticolazione tradizionali a zolfo, il vulcanizzante e gli
additivi di vulcanizzazione vengono incorporati nella mescola a valle del processo
30 produttivo, in fasi a temperatura controllata, generalmente non eccedente i 130°C,
e mescolando per tempi limitati.

La scarsa solubilità dello zolfo nelle mescole elastomeriche insieme alle condizioni
di mescolazione blande adottate per la sua incorporazione fanno sì che la sua
dispersione non sempre sia ideale. Ne consegue che il materiale finale, a causa di

una disomogenea distribuzione dello zolfo, può non presentare le proprietà desiderate, ad esempio può essere caratterizzato da una marcata isteresi, mostrando un aumento del calore dissipato in condizioni dinamiche.

Nel corso degli anni, per migliorare il processo di reticolazione sono stati proposti
5 diversi additivi come, ad esempio, attivatori, acceleranti e ritardanti la reticolazione. Tuttavia, i sistemi primari di reticolazione basati sullo zolfo, nonostante l'utilizzo di additivi, non sempre danno risultati soddisfacenti. Infatti, il reticolo primario basato sui legami a zolfo formati durante la fase di vulcanizzazione non sempre è in grado di fornire un adeguato rinforzo della miscela in quanto tali legami sono reversibili e
10 soggetti a rottura ad alte temperature. Come conseguenza, le proprietà meccaniche dello pneumatico, in particolare le proprietà dello pneumatico sotto sforzo, possono peggiorare.

Si è affrontata questa problematica introducendo nelle mescole elastomeriche dei sistemi di reticolazione secondari, termicamente più stabili, in grado di sopperire alla
15 rottura dei legami a zolfo del reticolo primario e di donare rigidità.

Un sistema di reticolazione secondario convenzionalmente utilizzato comprende Resorcinolo e agenti donatori di metileni in grado reagire con il resorcinolo formando un reticolo. Un sistema simile, basato su Resorcinolo e Formaldeide in lattice, detto sistema RFL, trova anche un esteso utilizzo come adesivo per far meglio aderire
20 alla gomma gli elementi di rinforzo presenti negli elementi strutturali rinforzati dei pneumatici.

Negli pneumatici per ruote di veicoli gli elementi strutturali rinforzati, comprendenti elementi di rinforzo, in particolare cordicelle, assolvono a differenti funzioni che possono essere strutturali, di contenimento, di protezione.

25 Una delle caratteristiche da controllare per consentire l'integrità dell'elemento strutturale rinforzato è che gli elementi di rinforzo aderiscano tenacemente al materiale elastomerico che li ingloba per evitare lacerazioni e disgregazioni del composito.

Tipicamente, i materiali per le cordicelle di rinforzo degli strati delle strutture di
30 carcassa, cintura, e/o strati di protezione (chafer) o rinforzo (flipper) del tallone, possono essere, secondo il posizionamento, la tipologia di pneumatico e l'utilizzo, materiali non metallici tessili o metallici.

I materiali non metallici più comunemente utilizzati come costituenti di cordicelle per pneumatici possono essere fibre polimeriche di derivazione naturale come ad

esempio il Rayon e il Lyocell, o fibre sintetiche come ad esempio le poliammidi alifatiche (nylon), i poliesteri e le poliammidi aromatiche (genericamente note come aramidi), tali materiali essendo selezionati in funzione del componente in cui verranno incorporate e del tipo di pneumatico (per veicoli a due o quattro ruote, per
5 veicoli pesanti) e a seconda delle prestazioni richieste come ad esempio HP (alte prestazioni), UHP (altissime prestazioni), competizioni, su strada o fuori strada. Le fibre polimeriche però, in particolare le aramidi, per loro natura aderiscono con difficoltà alle gomme.

Si sono quindi sviluppate nel settore degli pneumatici delle composizioni adesive –
10 quali la composizione Resorcinolo – Formaldeide – Lattice (RFL)- che garantiscono e mantengono un’ottima adesione delle cordicelle alle gomme, non solo in fase di realizzazione dello pneumatico ma soprattutto nelle condizioni di utilizzo dello stesso e, allo stesso tempo, consentono di accoppiare con successo in un composito materiali con proprietà meccaniche così diverse quali gli elastomeri,
15 molto elastici, e le fibre sopra menzionate, piuttosto rigide.

Queste composizioni adesive a base RFL vengono applicate sulle cordicelle tessili, generalmente per immersione. Le cordicelle così trattate possono essere inglobate entro una matrice elastomerica per essere successivamente assemblate assieme ad altri semilavorati nel confezionamento di uno pneumatico crudo, che viene
20 successivamente conformato, sottoposto a stampaggio e vulcanizzazione.

Tipicamente, per rafforzare ulteriormente l’adesione delle cordicelle alle gomme, è possibile introdurre anche nelle mescole che dovranno incorporare le cordicelle o mescole di gommatura, analoghi additivi, detti promotori di adesione, comprendenti generalmente un agente donatore di metileni quale ad esempio
25 esametilentetrammina, ed un accettore di metileni, quale ad esempio il resorcinolo. Durante la fase di vulcanizzazione la reticolazione di questi additivi consente di ottenere un’adesività superiore, più o meno elevata in funzione del tipo di mescola, di promotore, di fibra e dei suoi trattamenti.

Il sistema Resorcinolo - Formaldeide (RF) pur essendo un noto sistema di
30 reticolazione secondaria ed un adesivo per cordicelle molto diffuso ed efficace non è tuttavia l’ideale per un uso industriale, poiché necessita di trattamenti che salvaguardino dalla tossicità sia del resorcinolo che della formaldeide.

Un ulteriore aspetto negativo riguarda la sintesi del resorcinolo a partire da fonti non rinnovabili (petrolio, petrolchimica). Come è noto, le fonti non rinnovabili si

esauriscono man mano che vengono consumate ed occorre impiegare ulteriori risorse per produrle nuovamente. In generale, l'utilizzo delle fonti non rinnovabili non è ecosostenibile e porta con sé problemi di inquinamento ambientale.

È quindi evidente la volontà di ridurre sostanzialmente - se non eliminare - l'utilizzo in ogni fase della fabbricazione di pneumatici di composizioni comprendenti resorcinolo.

È pertanto sentita l'esigenza di fornire sistemi di reticolazione secondaria possibilmente ricavabili da fonti sostenibili in grado di donare rigidità alla mescola elastomerica dello pneumatico, che favoriscano un'alta resistenza alla rottura dei suoi componenti ed un'elevata adesione agli elementi di rinforzo.

US2017808 descrive l'uso di acido furoico come agente in grado di prevenire la vulcanizzazione precoce (anti-scorching) in mescole di pneumatici.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La Richiedente ha intrapreso degli studi per individuare sistemi di reticolazione secondaria termicamente stabili, eco-sostenibili, in grado di donare rigidità a mescole elastomeriche di pneumatici e buona adesione agli elementi di rinforzo, con l'obiettivo di produrre pneumatici più prestazionali, anche in condizioni di sforzo, e strutturalmente resistenti.

A tale scopo, l'attività della Richiedente si è concentrata su sistemi di reticolazione secondaria, addizionali rispetto alla reticolazione primaria a zolfo, in particolare su sistemi comprendenti prodotti a partire da fonti sostenibili.

Infatti, uno degli obiettivi posti dalla Richiedente è stato quello di utilizzare composti non tossici per l'uomo e per l'ambiente, sostituendo il resorcinolo, senza però penalizzare le proprietà meccaniche e l'adesione delle mescole agli elementi di rinforzo.

Nei suoi studi la Richiedente ha trovato che sistemi comprendenti come accettori di metileni l'acido furoico, suoi esteri o suoi sali e un agente donatore di metileni si sono dimostrati essere particolarmente efficaci come agenti reticolanti secondari per elastomeri.

Tali sistemi comprendenti l'acido furoico, suoi esteri o suoi Sali, molto meno nocivi e più eco-compatibili del resorcinolo, si candidano ad essere degli ottimi sostituti del sistema convenzionale RF, per certi aspetti addirittura migliorativi dato che, dopo reticolazione, possono impartire alle mescole che li incorporano una maggiore rigidità e durezza, migliorare le proprietà meccaniche statiche e dinamiche e fornire

un'isteresi paragonabile, se non inferiore, rispetto al sistema RF convenzionale, predicendo quindi un miglioramento delle prestazioni dello pneumatico in termini integrità strutturale e riduzione del consumo di carburante .

Infine i presenti sistemi permettono sostanzialmente di mantenere la buona adesività delle mescole elastomeriche agli elementi di rinforzo del classico sistema RF.

Costituisce pertanto un primo aspetto della presente invenzione una composizione per mescole di pneumatici comprendente almeno

- 100 phr di almeno un polimero dienico (A),
- almeno 0,1 phr di almeno una carica di rinforzo (B),
- da 0,1 a 20 phr di un agente vulcanizzante (C),
- almeno 0,1 phr di un sistema reticolante secondario (D) che comprende (D1) almeno un agente donatore di metileni e (D2) almeno un agente accettore di metileni scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi sali.

Vantaggiosamente, l'acido furoico, suoi esteri o suoi sali, quando incorporati e fatti reticolare in mescole elastomeriche per pneumatici, impartiscono ad esse migliori proprietà isteretiche e rigidità.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è rappresentato da una mescola elastomerica per pneumatico cruda o vulcanizzata, almeno parzialmente, ottenuta per mescolazione ed eventuale vulcanizzazione almeno parziale della composizione secondo l'invenzione.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è rappresentato da un componente di pneumatico per ruote di veicoli comprendente, o preferibilmente costituito da, una mescola elastomerica cruda o vulcanizzata, almeno parzialmente, secondo l'invenzione.

Un ulteriore aspetto riguarda uno pneumatico per ruote di veicoli comprendente almeno un componente di pneumatico secondo l'invenzione.

DEFINIZIONI

Con il termine "agente reticolante" si intende un agente capace di trasformare la gomma naturale o sintetica in materiale elastico e resistente grazie alla formazione di un reticolo tridimensionale di legami crociati inter- and intra-molecolari.

Con il termine "agente vulcanizzante" si intende un agente reticolante preferibilmente scelto tra agenti reticolanti a base zolfo quale ad esempio zolfo elementare, zolfo polimerico, agenti donatori di zolfo come

bis[(trialcossisilil)propil]polisolfuri, i tiurami, le ditiodimorfoline e il caprolattamedisolfuro, perossidi, quali i dialchilperossidi $R-O-O-R$, in cui R è gruppo alchilico, perossidi alchil-arilici $R-O-O-R'$, in cui R è un gruppo alchilico e R' arilico, diaril perossidi $R'-O-O-R'$, in cui R' è un gruppo arilico, diacilperossidi $R-C(O)-O-O-(O)C-R'$, in cui R e R' sono gruppi arilici e/o alchilici, perossichetali $R-O-O-(R)C(R')-O-O-R'$, in cui R e R' sono gruppi arilici e/o alchilici, perossiesteri $R-C(O)-O-O-R'$, in cui R e R' sono gruppi arilici e/o alchilici, ossidi metallici, quali ad esempio l'ossido di zinco, chinoni, resine e basi organiche.

Con il termine "agente donatore di metileni" si intende la formaldeide oppure un composto organico suo derivato che, nelle condizioni usuali di vulcanizzazione può decomporsi almeno parzialmente liberando formaldeide in situ, quale ad esempio esametilentetrammina (HMT), esametossimetilmelammina (HMMM), esametilolmelammina, N,N'-dimetilolurea, N-metilol dicianammide, N-allil diossazina, N-fenil diossazina, N-metilol-acetammide, N-metilol-butiramamide, N-metilol-acrilammide, N-metilol-succinimide, laurilossimetilpiridinio cloruro, etossimetilpiridinio cloruro, triossan esametossimetilmelammina e esametilolmelammina pentametil etere (HMPE). L'agente donatore di metileni è in grado di reagire con l'agente accettore di metileni tipicamente formando un reticolo, rimanendo in toto o in parte inglobato nello stesso.

Con il termine "agente accettore di metileni" si intende un composto organico aromatico, quale ad esempio il resorcinolo o l'acido furoico, in grado di reagire con un agente donatore di metileni attraverso una reazione di sostituzione elettrofila aromatica e formazione di un reticolo.

Con il termine "composizione per mescole di pneumatici" si intende una composizione, comprendente almeno un polimero dienico e uno o più additivi, che per mescolazione ed eventuale riscaldamento fornisce una mescola elastomerica idonea all'uso in pneumatici e loro componenti.

I componenti di detta composizione non vengono generalmente introdotti nel mescolatore simultaneamente ma tipicamente aggiunti in sequenza. In particolare, gli additivi di vulcanizzazione, quali l'agente vulcanizzante ed eventualmente gli acceleranti e i ritardanti, vengono solitamente aggiunti in una fase a valle rispetto alla incorporazione e lavorazione di tutti gli altri componenti.

Nella mescola elastomerica, i singoli componenti della composizione possono essere alterati o non più tracciabili individualmente in quanto modificati,

completamente o in parte, per effetto dell'interazione con gli altri componenti, del calore e/o della lavorazione meccanica.

Con il termine "mescola elastomerica" si intende la miscela ottenibile per mescolazione ed eventuale riscaldamento di almeno un polimero con almeno uno degli additivi comunemente impiegati nella preparazione di mescole per pneumatici.

Con il termine "mescola elastomerica reticolata o vulcanizzata" si intende il materiale ottenibile per reticolazione o vulcanizzazione a zolfo di una mescola elastomerica.

Con il termine "crudo o cruda" si intende un materiale, una mescola, una composizione, un componente o uno pneumatico non ancora reticolati.

Con il termine "reticolazione" si intende la reazione di formazione di un reticolo tridimensionale di legami inter- and intra-molecolari in una gomma naturale o sintetica.

Con il termine "vulcanizzazione" si intende la reazione di reticolazione in una gomma naturale o sintetica indotta da un agente reticolante a base zolfo.

Con il termine "accelerante la vulcanizzazione" si intende un composto in grado di diminuire la durata del processo di vulcanizzazione e/o la temperatura di esercizio, come ad esempio il TBBS, le sulfenammidi in generale, i tiazoli, i ditiofosfati, i ditiocarbammati, le guanidine, oltre a donatori di zolfo come i tiurami.

Con il termine "attivante la vulcanizzazione" si intende un composto in grado di facilitare ulteriormente la vulcanizzazione, facendola avvenire in tempi e possibilmente a temperature minori. Un esempio di attivante è il sistema acido stearico - ossido di zinco.

Con il termine "ritardante la vulcanizzazione" si intende un composto in grado di ritardare l'inizio della reazione di vulcanizzazione e/o sopprimere reazioni secondarie indesiderate, ad esempio la N-(cicloesiltio) ftalimmide (CTP).

Con il termine "pacchetto di vulcanizzazione" si intende l'agente vulcanizzante e uno o più additivi di vulcanizzazione scelti tra attivanti, acceleranti e ritardanti la vulcanizzazione.

Con il termine "sistema reticolante secondario" si intende indicare un sistema reticolante, comprendente almeno uno agente accettore di metileni scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi sali, addizionale rispetto al sistema reticolante primario o sistema di vulcanizzazione a zolfo.

Con il termine “polimero elastomerico” si intende un polimero naturale o sintetico che, dopo reticolazione, può essere stirato ripetutamente a temperatura ambiente ad almeno il doppio della sua lunghezza originale e dopo rimozione del carico di trazione ritorna sostanzialmente immediatamente e con forza alla sua lunghezza approssimativamente originale (secondo le definizioni della norma ASTM D1566-11 Standard terminology relating to Rubber).

Con il termine “polimero dienico” si intende un polimero derivato dalla polimerizzazione di uno o più monomeri, tra i quali almeno uno è un diene coniugato.

Con il termine “carica di rinforzo” si intende un materiale di rinforzo tipicamente impiegato nel settore per migliorare le proprietà meccaniche delle gomme da pneumatico, scelta preferibilmente tra nero di carbonio, silice convenzionale, quale la silice da sabbia precipitata con acidi forti, preferibilmente amorfa, terra di diatomee, carbonato di calcio, biossido di titanio, talco, allumina, alluminosilicati, caolino, fibre di silicati e loro miscele.

Con il termine “carica bianca” si intende un materiale di rinforzo convenzionale impiegato nel settore scelto tra silice e silicati convenzionali, quali sepiolite, paligorskite anche nota come attapulgite, montmorillonite, alloisite e similari, eventualmente modificate per trattamento acido e/o derivatizzate. Tipicamente le cariche bianche presentano gruppi idrossilici superficiali.

Con il termine “fase di mescolazione (1)”, si intende la fase del processo di preparazione della mescola elastomerica nella quale per mescolazione ed eventualmente riscaldamento possono essere incorporati uno o più additivi, tranne il vulcanizzante che viene alimentato in fase (2). La fase di mescolazione (1) è anche detta “fase non produttiva”. Nella preparazione di una mescola vi possono essere più fasi di mescolazione “non produttive” che potranno essere indicate con 1a, 1b, etc.

Con il termine “fase di mescolazione (2)”, si intende la fase successiva del processo di preparazione della mescola elastomerica nella quale l’agente vulcanizzante ed, eventualmente, gli altri additivi del pacchetto di vulcanizzazione vengono introdotti nella mescola elastomerica ottenuta dalla fase (1), e mescolati nel materiale, a temperatura controllata, generalmente ad una temperatura di mescola inferiore a 120°C, così da fornire la mescola elastomerica vulcanizzabile. La fase di mescolazione (2) è anche detta “fase produttiva”.

Con il termine "processo o sistema di reticolazione convenzionale" si intende un processo o un sistema nel quale la reticolazione della mescola avviene sostanzialmente per vulcanizzazione con agenti vulcanizzanti a base zolfo.

Ai fini della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, il termine "phr" (acronimo di parti per cento parti di gomma o dall'Inglese parts per hundreds of rubber) indica le parti in peso di un dato componente di mescola elastomerica per 100 parti in peso del polimero, considerato al netto di eventuali oli plastificanti di estensione.

Ove non altrimenti indicato, tutte le percentuali sono espresse come percentuali in peso.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Con riferimento alle allegate figure:

- la Figura 1 mostra uno pneumatico per ruote di veicoli comprendente almeno un componente comprendente la mescola elastomerica secondo l'invenzione.

- la Figura 2 mostra l'andamento della coppia S' durante la vulcanizzazione della composizione secondo l'esempio 1 (analisi reometrica MDR 30 minuti a 170°C).

- la Figura 3 mostra l'andamento della coppia S' durante la vulcanizzazione della composizione secondo l'esempio 2 (analisi reometrica MDR 30 minuti a 170°C).

- la Figura 4 mostra l'andamento della coppia S' durante la vulcanizzazione delle composizioni secondo gli esempi 12 (curva A) e 13 (curva B) (analisi reometrica MDR 30 minuti a 170°C).

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La composizione per mescole di pneumatici secondo la presente invenzione è caratterizzata da uno o più dei seguenti aspetti preferiti presi da soli o in combinazione tra loro.

La composizione secondo l'invenzione comprende almeno 100 phr di almeno un polimero dienico (A).

Il polimero dienico (A) può essere scelto da quelli comunemente usati in composizioni vulcanizzabili con zolfo, che sono particolarmente adatti per produrre pneumatici, vale a dire da polimeri o copolimeri elastomerici solidi con una catena insatura aventi una temperatura di transizione vetrosa (Tg) generalmente inferiore a 20°C, preferibilmente compresa nell'intervallo da 0°C a -110°C.

Questi polimeri o copolimeri possono essere di origine naturale o possono essere ottenuti mediante polimerizzazione in soluzione, polimerizzazione in emulsione o

polimerizzazione in fase gassosa di uno o più dieni coniugati, eventualmente miscelati con almeno un co-monomero scelto fra monoolefine, monovinilareni e/o co-monomeri polari in una quantità non superiore a 60% in peso.

I dieni coniugati contengono generalmente da 4 a 12, preferibilmente da 4 a 8 atomi carbonio e possono essere scelti, ad esempio dal gruppo comprendente: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,3-esadiene, 3-butil-1,3-ottadiene, 2-fenil-1,3-butadiene e loro miscele. 1,3-Butadiene ed isoprene sono particolarmente preferiti.

Le monoolefine possono essere scelte tra etilene e α -olefine generalmente contenenti da 3 a 12 atomi carbonio, come, ad esempio, propilene, 1-butene, 1-pentene, 1-esene, 1-ottene o loro miscele.

Monovinilareni, che possono essere eventualmente usati come comonomeri, contengono generalmente da 8 a 20, preferibilmente da 8 a 12 atomi carbonio e possono essere scelti, ad esempio, da: stirene; 1-vinilnaftalene; 2-vinilnaftalene; vari derivati alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici o arilalchilici di stirene come, ad esempio, α -metilstirene, 3-metilstirene, 4-propilstirene, 4-cicloesilstirene, 4-dodecilstirene, 2-etil-4-benzilstirene, 4-p-tolilstirene, 4-(4-fenilbutil)stirene, e loro miscele. Stirene è particolarmente preferito.

Co-monomeri polari, che possono eventualmente essere usati, possono essere scelti, ad esempio da: vinilpiridina, vinilchinolina, esteri dell'acido acrilico e dell'acido alchilacrilico, acrilonitrili, o loro miscele, come, ad esempio, acrilato di metile, acrilato di etile, metacrilato di metile, metacrilato di etile, acrilonitrile e loro miscele. Preferibilmente, il polimero dienico (A) può essere scelto, ad esempio, tra cis-1,4-poliisoprene (naturale o sintetico, preferibilmente gomma naturale), 3,4-poliisoprene, polibutadiene (in particolare polibutadiene con un elevato contenuto di 1,4-cis), copolimeri di isoprene/isobutene eventualmente alogenati, copolimeri di 1,3-butadiene/acrilonitrile, copolimeri di stirene/1,3-butadiene, copolimeri di stirene/isoprene/1,3-butadiene, copolimeri di stirene/1,3-butadiene/acrilonitrile, e loro miscele.

La composizione secondo l'invenzione può eventualmente comprendere almeno un polimero di una o più monoolefine con un comonomero olefinico o loro derivati. Le monoolefine possono essere scelte da: etilene e α -olefine generalmente contenenti da 3 a 12 atomi carbonio, come, ad esempio, propilene, 1-butene, 1-pentene, 1-esene, 1-ottene o loro miscele. Sono preferiti i seguenti: copolimeri fra etilene ed

una α -olefina, eventualmente con un diene; omo-polimeri di isobutene o loro copolimeri con piccole quantità di un diene, che sono eventualmente almeno in parte alogenati. Il diene eventualmente presente, contiene in genere da 4 a 20 atomi carbonio ed è preferibilmente scelto da: 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-esadiene, 1,4-cicloesadiene, 5-etilidene-2-norbornene, 5-metilene-2-norbornene, vinilnorbornene o loro miscele. Fra di essi, sono particolarmente preferiti i seguenti: copolimeri di etilene/propilene (EPR) o copolimeri di etilene/propilene/diene (EPDM); poliisobutene; gomme butiliche; gomme alobutiliche, in particolare gomme clorobutiliche o bromobutiliche; e loro miscele.

- 10 La composizione per pneumatici secondo la presente invenzione comprende almeno 0,1 phr di almeno una carica di rinforzo (B), preferibilmente almeno 1 phr. Ancor più preferibilmente, la composizione può comprendere almeno 5 phr di detta carica di rinforzo (B).

La presente composizione può comprendere da 1 phr a 170 phr, da 5 phr a 150 phr o da 10 phr a 120 phr di almeno una carica di rinforzo (B).

Preferibilmente, la carica di rinforzo (B) è scelta tra nero di carbonio, cariche bianche, fibre di silicati o loro miscele.

In una forma di realizzazione, detta carica di rinforzo (B) è una carica bianca scelta tra idrossidi, ossidi ed ossidi idrati, sali e sali idrati di metalli, fibre di silicati o loro miscele. Preferibilmente, detta carica bianca è silice.

Preferibilmente, la silice quale carica di rinforzo (B) è presente nella composizione secondo l'invenzione in una quantità compresa fra 1 phr e 150 phr, più preferibilmente fra 10 phr e 70 phr.

Esempi commerciali di silice convenzionali idonee sono Zeosil 1165 MP di Solvay, e Ultrasil 7000 GR di Evonik.

In un'altra forma di realizzazione, detta carica di rinforzo (B) è nero di carbonio.

Preferibilmente, il nero di carbonio quale carica di rinforzo (B) è presente nella composizione secondo l'invenzione in una quantità compresa fra 1 phr e 120 phr, preferibilmente fra 5 phr e 100 phr.

- 30 Preferibilmente, il nero di carbonio è scelto tra quelli aventi un'area superficiale non inferiore a 20 m²/g, preferibilmente superiore a 50 m²/g (determinata da STSA - statistical thickness surface area secondo ISO 18852:2005).

Il nero di carbonio può essere ad esempio N234, N326, N330, N375 o N550, N660 commercializzati da Birla Group (India) o da Cabot Corporation.

La composizione per mescole di pneumatici secondo l'invenzione può comprendere da 0,1 a 20 phr di almeno un agente vulcanizzante (C).

L'agente vulcanizzante (C) è un agente reticolante preferibilmente scelto tra agenti reticolanti a base zolfo quale ad esempio zolfo elementare, zolfo polimerico, agenti donatori di zolfo come bis[(trialcossisilil)propil]polisolfuri, i tiurami, le ditiodimorfoline e il caprolattame-disolfuro, perossidi, quali i dialchilperossidi $R-O-O-R$, in cui R è gruppo alchilico, perossidi alchil-arilici $R-O-O-R'$, in cui R è un gruppo alchilico e R' arilico, diaril perossidi $R'-O-O-R'$, in cui R' è un gruppo arilico, diacilperossidi $R-C(O)-O-O-(O)C-R'$, in cui R e R' sono gruppi arilici e/o alchilici, perossichetali $R-O-O-(R)C(R')-O-O-R'$, in cui R e R' sono gruppi arilici e/o alchilici, perossiesteri $R-C(O)-O-O-R'$, in cui R e R' sono gruppi arilici e/o alchilici, ossidi metallici, quali ad esempio l'ossido di zinco, chinoni, resine e basi organiche.

Detto almeno un agente vulcanizzante (C) è preferibilmente un agente reticolante a base zolfo scelto tra zolfo, o in alternativa, molecole contenenti zolfo (donatori di zolfo), quali ad esempio, bis[(trialcossisilil)propil]polisolfuri, e loro miscele. Preferibilmente l'agente vulcanizzante (C) è zolfo, ancor più preferibilmente scelto tra zolfo solubile (zolfo cristallino), zolfo insolubile (zolfo polimerico) e zolfo disperso in olio e loro miscele. Esempio commerciale di agente vulcanizzante (C) idoneo all'uso nella composizione dell'invenzione è lo zolfo Redball Superfine di International Sulphur Inc.

Preferibilmente, la composizione secondo l'invenzione comprende almeno 0,5 phr, 0,8 phr o 1 phr di almeno un agente vulcanizzante (C), preferibilmente un agente reticolante a base zolfo scelto tra quelli sopra indicati.

Ancor più preferibilmente, la composizione comprende da 0,1 a 15 phr, da 0,2 a 10 phr, da 1 a 10 phr o da 1,5 a 7 phr di almeno un agente vulcanizzante (C) preferibilmente un agente reticolante a base zolfo scelto tra quelli sopra indicati.

La composizione secondo l'invenzione può inoltre comprendere adiuvanti noti agli esperti del settore quali attivanti, acceleranti e/o ritardanti della vulcanizzazione.

Gli agenti attivanti la vulcanizzazione che possono essere inclusi nella presente composizione sono composti dello zinco, in particolare ZnO , $ZnCO_3$, sali di zinco di acidi grassi saturi o insaturi contenenti da 8 a 18 atomi carbonio, che sono preferibilmente formati in situ nella composizione per reazione dello ZnO e dell'acido grasso, come pure Bi_2O_3 , PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 o loro miscele. Ad esempio, è utilizzato lo zinco stearato, preferibilmente formato in situ, nella composizione, da ZnO e

acido grasso, o il magnesio stearato, formato da MgO, o loro miscele. Agenti attivanti preferiti derivano dalla reazione di ossido di zinco e acido stearico. Un esempio di attivante è il prodotto Aktiplast ST commercializzato dalla Rheinchemie. In particolare, gli agenti attivanti la vulcanizzazione sopra indicati possono essere presenti nella composizione dell'invenzione in quantità preferibilmente da 0,2 phr a 15 phr, più preferibilmente da 1 phr a 5 phr.

La composizione secondo l'invenzione può ulteriormente comprendere almeno un accelerante la vulcanizzazione.

Acceleranti della vulcanizzazione comunemente utilizzati possono essere scelti, ad esempio, tra ditiocarbammati, guanidine, tiouree, tiazoli, sulfenammidi, sulfenimmidi, tiourami, ammine, xantati, o loro miscele. Preferibilmente, l'agente accelerante è scelto tra mercaptobenzotiazolo (MBT), N-cicloesil-2-benzotiazol-sulfenammide (CBS), N-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamide (TBBS) e loro miscele. Esempi commerciali di agenti acceleranti idonei all'uso nella presente composizione sono la N-cicloesil-2-benzotiazil-sulfenammide Vulkacit® (CBS or CZ) e la N-terbutil 2-benzotiazil sulfenammide, Vulkacit® NZ/EGC commercializzate da Lanxess.

In particolare, gli acceleranti di vulcanizzazione sopra indicati possono essere impiegati nella presente composizione in una quantità preferibilmente da 0,05 phr a 10 phr, preferibilmente da 0,1 phr a 7 phr, più preferibilmente da 0,5 phr a 5 phr.

La composizione secondo l'invenzione può ulteriormente comprendere almeno un ritardante la vulcanizzazione.

L'agente ritardante la vulcanizzazione idoneo all'uso nella presente composizione è preferibilmente scelto tra urea, anidride ftalica, N-nitrosodifenilammina N-cicloesiltioftalimmide (CTP or PVI) e loro miscele. Un esempio commerciale di agente ritardante idoneo è la N-cicloesiltioftalimmide VULKALENT G di Lanxess. L'agente ritardante la vulcanizzazione può essere presente nella presente composizione in una quantità preferibilmente da 0,05 phr a 2 phr.

In una forma di realizzazione, la composizione secondo l'invenzione può ulteriormente comprendere almeno 0,05 phr, preferibilmente almeno 0,1 phr o 0,5 phr, più preferibilmente almeno 1 phr o 2 phr di almeno un agente di accoppiamento silanico.

La composizione per mescole di pneumatici secondo l'invenzione comprende un sistema reticolante (D) che comprende almeno un agente donatore di metileni (D1)

ed almeno un agente accettore di metileni (D2) scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi sali.

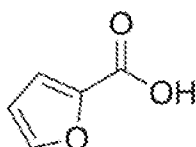
L'agente donatore di metileni (D1) può essere formaldeide o un suo derivato che, quando riscaldato durante la vulcanizzazione, può liberare formaldeide in situ, formando nella miscela un reticolo con l'acido furoico, i suoi esteri o i suoi sali.

Esempi di agente donatore di metileni (D1) idonei comprendono, ma non sono limitati a, esametilentetrammina (HMT), esametossimetilmelammina (HMMM), esametilol melammina, N,N'-dimetilolurea, N-metilol dicianammide, N-allil diossazina, N-fenil diossazina, N-metilol-acetammide, N-metilol-butiramme, N-metilol-acrilammide, N-metilol-succinimide, laurilossimetilpiridinio cloruro, etossimetilpiridinio cloruro, triossan esametossimetilmelammina, come descritto ad esempio in US3751331, esametilolmelammina pentametil etere (HMPE), preferibilmente HMMM o HMT.

L'agente donatore di metileni (D1) è preferibilmente presente nella miscela in quantità da 0,5 a 15 phr, preferibilmente da 0,5 a 10 phr.

Il sistema reticolante (D) comprende almeno un agente accettore di metileni (D2) scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi sali.

L'acido furoico è un acido carbossilico di formula (I):



(I)

L'acido furoico è un composto organico diffuso nei prodotti alimentari come conservante e agente aromatizzante. L'impiego dell'acido furoico come agente aromatizzante nell'industria alimentare è indice della sicurezza di tale prodotto che può essere utilizzato senza particolari precauzioni o restrizioni come parte del sistema reticolante di mescole elastomeriche.

Inoltre, l'acido furoico può essere prodotto da rifiuti organici ricchi di cellulosa come mais o paglia di mais, bagassa di canna da zucchero, segatura ecc. La reattività dell'acido furoico e le proprietà finali delle mescole che lo comprendono sono sorprendentemente molto vicine a quelle del resorcinolo e, pertanto, l'acido furoico, suoi esteri o suoi sali possono essere vantaggiosamente utilizzati come alternativa tecnologica al resorcinolo.

Secondo l'invenzione, sali dell'acido furoico idonei sono preferibilmente scelti tra sali inorganici alcalini o alcalino terrosi quali furoato di sodio, di potassio, di zinco o di calcio, sali organici quali i sali ammonici quaternari, e loro miscele.

Preferibilmente il furoato di ammonio quaternario è il furoato di un ammonio quaternario di formula NR_4^+ in cui i gruppi R, uguali o diversi tra loro, rappresentano preferibilmente un alchile C1-C20 lineare o ramificato.

Secondo l'invenzione, gli esteri dell'acido furoico idonei sono preferibilmente scelti tra esteri alchilici C₁ – C₁₈, più preferibilmente tra esteri alchilici C₁ – C₅.

L'agente accettore di metileni (D2) è preferibilmente presente nella miscela in quantità da 0,5 a 15 phr, preferibilmente da 0,5 a 10 phr.

Secondo l'invenzione, la composizione per mescole di pneumatici comprende un sistema reticolante secondario (D) in cui l'agente donatore di metileni (D1) e l'acido furoico, suoi sali o suoi esteri, sono in rapporto ponderale preferibilmente compreso tra 1:0,1 e 1:10, preferibilmente compreso tra 1:0,5 e 1:5.

Un secondo aspetto della presente invenzione è rappresentato da una miscela elastomerica per pneumatico cruda o vulcanizzata, almeno parzialmente, ottenuta per mescolazione ed eventuale reticolazione, almeno parziale, della composizione per mescole di pneumatici sopra descritta.

La miscela elastomerica secondo l'invenzione può essere tipicamente consolidata facendo reagire il sistema reticolante secondario (D) che comprende almeno un agente donatore di metileni (D1) ed almeno un agente accettore di metileni (D2) scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi sali insieme al sistema reticolante primario convenzionale comprendente l'agente vulcanizzante (C) a base zolfo.

La presente miscela elastomerica può essere preparata secondo un processo che tipicamente comprende una o più fasi di mescolazione in almeno un idoneo mescolatore, in particolare almeno una fase di mescolazione 1 (non produttiva) e una fase di mescolazione 2 (produttiva) come precedentemente definite.

Ogni fase di mescolazione può comprendere più fasi intermedie o sotto-fasi di lavorazione, caratterizzate dall'interruzione momentanea della mescolazione per consentire l'aggiunta di uno o più ingredienti ma senza scarico intermedio della miscela.

La miscelazione può essere eseguita, ad esempio, usando un mescolatore aperto del tipo "open-mill" oppure un mescolatore interno del tipo con rotori tangenziali

(Banbury®) o con rotori compenetranti (Intermix), o in mescolatori continui del tipo Ko-Kneader™ (Buss®) o del tipo a viti gemelle o multivite.

A questo scopo, dopo uno o più stadi di trattamento termomeccanico (fase 1), dove tipicamente si lavora la gomma con alcuni degli additivi quali le cariche di rinforzo, gli attivanti, gli antiossidanti e, preferibilmente, l'agente accettore di metileni (D2) del sistema reticolante secondario (D), si incorporano nei materiali l'agente vulcanizzante (C) e l'agente donatore di metileni (D1) del sistema reticolante secondario (D), preferibilmente unitamente ad acceleranti e/o ritardanti di vulcanizzazione. Nella fase di trattamento finale (fase produttiva 2), la temperatura viene generalmente mantenuta inferiore a 120°C e preferibilmente inferiore a 100°C, in modo da evitare qualsiasi fenomeno indesiderato di pre-vulcanizzazione. Successivamente, la miscela viene incorporata in uno o più componenti dello pneumatico e soggetta a vulcanizzazione, secondo tecniche note.

In una realizzazione, la miscela secondo l'invenzione è una miscela di gommatura, ossia una miscela che viene rinforzata mediante incorporazione di elementi di rinforzo di varia natura, metallica o non metallica. Vantaggiosamente il presente sistema reticolante secondario (D) conferisce alle presenti mescole un'ottima adesione agli elementi di rinforzo.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è rappresentato da un componente di pneumatico per ruote di veicoli comprendente, o preferibilmente costituito da, una miscela elastomerica cruda o vulcanizzata, almeno parzialmente, secondo l'invenzione, preferibilmente scelto tra fascia battistrada, sottostrato, strato antiabrasivo, fianco, inserto fianco, mini-fianco, liner, sottoliner, strati di gommatura, riempimento di tallone, strati di rinforzo del tallone (flipper), strati di protezione del tallone (chafer), foglietta.

Il componente di pneumatico può comprendere, o preferibilmente può consistere, di una miscela elastomerica secondo l'invenzione non reticolata e non vulcanizzata (componente crudo) oppure di una miscela elastomerica secondo l'invenzione reticolata e vulcanizzata (componente completamente reticolato).

In una realizzazione, il componente di pneumatico secondo l'invenzione comprende elementi di rinforzo. Preferibilmente detti elementi di rinforzo sono costituiti da uno o più materiali scelti tra poliammidi quali ad esempio nylon e aramide, poliesteri, quali ad esempio polietilentereftalato (PET) e derivati dalla cellulosa quali Rayon o Lyocell, più preferibilmente da PET.

Esempi non esaustivi di componenti di pneumatico rinforzati sono la struttura di carcassa, la struttura di cintura e gli strati di protezione (chafer) o di rinforzo (flipper) del tallone.

Un ulteriore aspetto della presente invenzione è rappresentato da uno pneumatico per ruote di veicoli comprendente almeno un componente secondo l'invenzione.

In una realizzazione il presente pneumatico comprende almeno un componente di pneumatico rinforzato secondo l'invenzione scelto preferibilmente tra struttura di carcassa, struttura di cintura e strati di protezione (chafer) o di rinforzo (flipper) del tallone.

In una realizzazione, il presente pneumatico comprende almeno un componente di pneumatico secondo l'invenzione non rinforzato scelto preferibilmente tra sottostrato, foglietta, fianco e fascia battistrada.

In una forma di realizzazione, lo pneumatico secondo l'invenzione comprende almeno:

- una struttura di carcassa comprendente almeno uno strato di carcassa avente bordi laterali opposti associati a rispettive strutture di tallone;
- eventualmente una coppia di fianchi rispettivamente applicati sulle superfici laterali della struttura di carcassa in posizione assialmente esterna;
- eventualmente una struttura di cintura applicata in posizione radialmente esterna alla struttura di carcassa;
- una fascia battistrada applicata in posizione radialmente esterna a detta struttura di carcassa o, se presente, struttura di cintura,
- eventualmente uno strato di materiale elastomerico, detto sottostrato, applicato in una posizione radialmente interna rispetto a detta fascia battistrada,

in cui almeno un componente, comprende la, o preferibilmente consiste della, mescola elastomerica secondo l'invenzione.

Lo pneumatico secondo l'invenzione può essere uno pneumatico per veicoli a due, tre o quattro ruote e può essere per uso estivo o invernale o per tutte le stagioni.

In una realizzazione, lo pneumatico secondo l'invenzione è uno pneumatico per ruote di motociclo in cui almeno un componente comprende la, o preferibilmente consiste della, mescola elastomerica secondo l'invenzione. Tipicamente uno pneumatico per ruote di motociclo è uno pneumatico che presenta una sezione retta contraddistinta da un'elevata curvatura trasversale.

In una realizzazione preferita, lo pneumatico secondo l'invenzione è uno pneumatico per ruote di motocicli sportivi o da gara.

In una realizzazione, lo pneumatico secondo l'invenzione è uno pneumatico per ruote di autovettura.

- 5 In una realizzazione, lo pneumatico secondo l'invenzione è uno pneumatico per autovetture ad elevate prestazioni (HP, SUV e UHP) in cui almeno un componente comprende la, o preferibilmente consiste della, miscela elastomerica secondo l'invenzione.

- 10 In una realizzazione, lo pneumatico secondo l'invenzione è uno pneumatico per ruote di bicicletta. Uno pneumatico per ruote di bicicletta comprende tipicamente una struttura di carcassa risvoltata attorno ad una coppia di cerchietti in corrispondenza dei talloni ed una fascia battistrada disposta in posizione radialmente esterna alla struttura di carcassa.

- 15 Lo pneumatico secondo la presente invenzione può essere prodotto secondo un processo che comprende:

- formare componenti di uno pneumatico crudo su almeno un tamburo di formatura;
- conformare, stampare e vulcanizzare lo pneumatico;

in cui formare almeno uno dei componenti di pneumatico crudo comprende:

- 20 - realizzare almeno un componente crudo comprendente la, o preferibilmente consistente della, miscela elastomerica secondo l'invenzione.

DESCRIZIONE DI UNO PNEUMATICO SECONDO L'INVENZIONE

Uno pneumatico per ruote di veicoli secondo l'invenzione, comprendente almeno un componente comprendente la presente miscela elastomerica, è illustrato in semisezione radiale nella Figura 1.

- 25 Nella Figura 1 "a" indica una direzione assiale e "X" indica una direzione radiale, in particolare con X-X è indicata la traccia del piano equatoriale. Per semplicità, la Figura 1 mostra solo una porzione dello pneumatico, la restante porzione non rappresentata essendo identica e disposta simmetricamente rispetto al piano equatoriale "X-X".

- 30 Lo pneumatico (100) per veicoli a quattro ruote comprende almeno una struttura di carcassa, comprendente almeno uno strato di carcassa (101) presentante lembi terminali rispettivamente opposti impegnati a rispettive strutture anulari di ancoraggio (102), denominate cerchietti, eventualmente associate ad un riempimento di tallone (104).

La zona dello pneumatico comprendente il cerchietto (102) ed il riempimento (104) forma una struttura di tallone (103) destinata all'ancoraggio dello pneumatico su un corrispondente cerchio di montaggio, non illustrato.

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

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

Una striscia antiabrasiva (105) eventualmente realizzata con materiale elastomerico è disposta in una posizione esterna di ciascuna struttura di tallone (103).

Alla struttura di carcassa è associata una struttura di cintura (106) comprendente uno o più strati di cintura (106a), (106b) collocati in sovrapposizione radiale l'uno rispetto all'altro e rispetto allo strato di carcassa, aventi cordicelle di rinforzo tipicamente tessili e/o metalliche incorporate entro uno strato di materiale elastomerico.

Tali cordicelle di rinforzo possono avere orientamento incrociato rispetto ad una direzione di sviluppo circonferenziale dello pneumatico (100). Per direzione "circonferenziale" si intende una direzione genericamente rivolta secondo la direzione di rotazione dello pneumatico.

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

In posizione radialmente esterna alla struttura di cintura (106) è applicata una fascia battistrada (109) comprendente la mescola elastomerica secondo l'invenzione.

Sulle superfici laterali della struttura di carcassa, ciascuna estendendosi da uno dei bordi laterali del battistrada (109) fino in corrispondenza della rispettiva struttura di tallone (103), sono inoltre applicati in posizione assialmente esterna rispettivi fianchi (108) in materiale elastomerico.

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

Un sottostrato (111) in materiale elastomerico può essere disposto fra la struttura di cintura (106) e la fascia battistrada (109).

Una striscia costituita da materiale elastomerico (110), comunemente nota come "mini-fianco", può eventualmente essere presente nella zona di collegamento fra i fianchi (108) e la fascia battistrada (109), questo mini-fianco essendo generalmente ottenuto mediante co-estrusione con la fascia battistrada (109) e consentendo un miglioramento dell'interazione meccanica fra la fascia battistrada (109) e i fianchi (108). Preferibilmente la porzione di estremità del fianco (108) copre direttamente il bordo laterale della fascia battistrada (109).

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

La rigidità del fianco di pneumatico (108) può essere migliorata dotando la struttura di tallone (103) di uno strato di rinforzo (120) generalmente noto come "flipper" o inserto listiforme aggiuntivo.

Il flipper (120) è uno strato di rinforzo che è avvolto attorno al rispettivo cerchietto (102) e al riempitivo di tallone (104) in modo da circondarli almeno parzialmente, detto strato di rinforzo essendo disposto fra l'almeno uno strato di carcassa (101) e la struttura di tallone (103). Solitamente, il flipper è in contatto con detto almeno uno strato di carcassa (101) e detta struttura di tallone (103).

Il flipper (120) tipicamente comprende una pluralità di cordicelle tessili incorporate entro uno strato di materiale elastomerico.

La struttura anulare di rinforzo o tallone (103) di pneumatico può comprendere un ulteriore strato di protezione che è generalmente noto con il termine di "chafer" (121)

5 o striscia di protezione e che ha la funzione di aumentare rigidità ed integrità della struttura di tallone (103).

Il chafer (121) solitamente comprende una pluralità cordicelle incorporate entro uno strato di gommatura in materiale elastomerico. Tali cordicelle sono generalmente realizzate in materiali tessili (ad esempio aramide o rayon) o in materiali metallici

10 (ad esempio cordicelle di acciaio).

Uno strato o foglietta in materiale elastomerico può essere disposto fra la struttura di cintura e la struttura di carcassa. Lo strato può avere uno spessore uniforme. In alternativa, lo strato può avere uno spessore variabile in direzione assiale. Ad esempio, lo strato può avere uno spessore maggiore vicino ai suoi bordi assialmente esterni rispetto alla zona centrale (di corona).

15

Vantaggiosamente lo strato o foglietta può estendersi su una superficie sostanzialmente corrispondente alla superficie di sviluppo di detta struttura di cintura.

In una forma di realizzazione preferita, uno strato in materiale elastomerico, detto sottostrato, può essere posto tra detta struttura di cintura e detta fascia battistrada, detto sottostrato estendendosi preferibilmente su una superficie sostanzialmente corrispondente alla superficie di sviluppo di detta struttura di cintura.

20

La mescola elastomerica secondo la presente invenzione può essere vantaggiosamente incorporata in uno o più dei componenti dello pneumatico sopra menzionati.

25

Il confezionamento del pneumatico (100) come sopra descritto, può essere attuato tramite assemblaggio di rispettivi semilavorati atti a formare i componenti dello pneumatico, su un tamburo di formatura, non illustrato, ad opera di almeno un dispositivo di assemblaggio.

Sul tamburo di formatura può essere costruita e/o assemblata almeno una parte dei componenti destinati a formare la struttura di carcassa del pneumatico. Più in particolare, il tamburo di formatura si presta a ricevere dapprima l'eventuale liner, e successivamente la struttura di carcassa. Successivamente, dispositivi non illustrati impegnano coassialmente attorno a ciascuno dei lembi terminali una delle strutture

30

anulari di ancoraggio, posizionano un manicotto esterno comprendente la struttura di cintura e la fascia battistrada in posizione coassialmente centrata attorno al manicotto cilindrico di carcassa e conformano il manicotto di carcassa secondo una configurazione toroidale tramite una dilatazione radiale della struttura di carcassa, in modo da determinarne l'applicazione contro una superficie radialmente interna del manicotto esterno.

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

PARTE SPERIMENTALE

Metodi di analisi

Densità: misurata secondo il metodo ISO 2781 (campione vulcanizzato 10 min. a 170°C)

Durezza IRHD (23°C): la durezza è stata misurata secondo lo standard ISO 48:2007, su campioni di materiali elastomerici, vulcanizzati a 170°C per 10 minuti.

Proprietà meccaniche statiche (CA05 carico al 50% di allungamento, CA1 carico al 100% di allungamento, CA3 carico al 300% di allungamento, CR carico a rottura, AR % allungamento a rottura) secondo lo standard UNI 6065:2001 sono state misurate a 23°C su campioni dei materiali elastomerici, vulcanizzati a 170°C per 10 minuti.

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

stato calcolato come rapporto fra il modulo dinamico viscoso (E'') ed il modulo dinamico elastico (E').

Analisi reometrica MDR (secondo la norma ISO 6502)

Per questa analisi è stato utilizzato un reometro Alpha Technologies tipo MDR2000.

- 5 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 5%, il 30%, il 60% e il 90% (T05, T30, T60, T90) del valore finale di coppia (Mf). Sono stati misurati il
- 10 valore di coppia massima MH e il valore di coppia minima ML. Curve di vulcanizzazione coi valori di coppia S' sono riportate nelle Figure 2, 3 e 4.

Test di adesione (H-test, per sfilamento), misura la forza richiesta per sfilare la cordicella dal blocco di materiale elastomerico del campione dopo vulcanizzazione, eseguito secondo il metodo ASTM D4776 (forza massima di sfilamento).

- 15 I campioni vulcanizzati per 40 minuti a 151°C comprendevano cordicelle tessili di nylon, PET o aramide rispettivamente.

Le cordicelle tessili sono state preventivamente trattate per immersione in una composizione adesiva RFL, comprendente un lattice di un polimero stirene-butadiene-vinil piridina, resorcinolo e formaldeide, e successivo riscaldamento a

20 circa 200-250°C per il fissaggio.

Le corde così trattate sono state gommate con mescole comparative e secondo l'invenzione, le cui composizioni dettagliate sono riportate nelle Tabelle da 2 a 4 a dare dei campioni rappresentativi di elementi strutturali rinforzati di pneumatico.

I campioni sono stati preparati seguendo le indicazioni riportate nelle ASTM D4776

25 e sottoposti alla valutazione di adesione, in accordo con la procedura.

Nelle tabelle 7 e 8 sono riportati i valori di forza massima espressi in Newton misurati secondo la norma ASTM D4776 su provini da 9,52 mm (come al punto 6.3 della norma).

Esempi

- 30 Mescole elastomeriche dimostrative secondo l'invenzione e comparative sono state preparate a partire dalle composizioni riportate nelle seguenti Tabelle 1 e 5.

Queste mescole sono state utilizzate per studiare la reattività del sistema di reticolazione secondario dell'invenzione (D) e per seguire l'andamento della reticolazione (vedere Figure 2-4).

Mescole elastomeriche per pneumatico secondo l'invenzione e comparative sono state preparate a partire dalle composizioni riportate nelle successive Tabelle 2-4.

Tabella 1

Composizioni dimostrative comprendenti soltanto un reticolante secondario (D) comprendente un agente donatore di metileni (D1) e acido furoico (D2), in assenza di altri sistemi di reticolazione

Fase di aggiunta	Ingrediente	Es. 1 INV	Es. 2 INV
1	E-SBR 1723	100,00 (106,30)	100,00 (106,30)
1	6PPD	0,94	0,94
1	N550	37,63	37,63
1	TDAE	4,70	4,70
1	Acido Furoico	2,82	2,82
2	HMMM	5,64	---
2	HMT	---	2,82
	Totale	151,73	148,91

in cui

INV: esempio secondo l'invenzione

E-SBR 1723: polimero stirene-butadiene di Versalis esteso al 27% con TDAE (tra parentesi sono riportati phr totali comprendenti 100 phr di polimero e 6,30 phr di olio)

6PPD (antiossidante): N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilen-diammina di Eastman

N550: nero di carbonio di Caboto Corp.

TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract): olio di processo di H&R

Acido Furoico: di Merck

HMMM: esametossimetilmelamina al 65% predispersa su silice VN3 di Brenntag.

HMT: esametilentetrammina all' 80% predispersa in gomma EPDM di Brenntag.

Tabella 2

Composizioni per mescole di gommatura di corde metalliche comprendenti vulcanizzante a zolfo e additivi di vulcanizzazione comparative (senza reticolante secondario - Es. 3 o con sistema resorcinolo e agente donatore di metileni - Es. 4) o secondo l'invenzione (con reticolante secondario (D) comprendenti acido furoico e agente donatore di metileni - Es. 5)

Fase di aggiunta	Ingrediente	Es. 3 COMP	Es. 4 COMP	Es. 5 INV
1	NR	100,00	100,00	100,00
1	TESPT	2,00	2,00	2,00
1	ZnO	7,60	7,60	7,60

1	6PPD	2,00	2,00	2,00
1	Sale di cobalto/boro	1,00	1,00	1,00
1	Resorcinolo	----	1,5	---
1	N326	46,00	46,00	46,00
1	Silice	8,75	8,75	8,75
1	Resina	0,75	0,75	0,75
1	Acido furoico	----	---	1,50
2	HMMM	3,25	3,25	3,25
2	DCBS	1,50	1,50	1,50
2	Zolfo al 65%	7,4	7,4	7,4
	Totale	180,25	181,75	181,75

in cui

COMP: esempio comparativo

NR: gomma naturale SIR 20 da fornitore Kirana Megatara

TESPT: Bis(trietossisililpropil)tetrasolfuro supportato al 50% su nero di carbonio

5 N330 di Evonik

ZnO: Ossido di zinco di Emphilis

Sale di cobalto/boro: sale di cobalto bivalente Manobond 680C di Shepherd Ltd

Resorcinolo: di Sumitomo

N326: nero di carbonio di Cabot Corp.

10 Silice: silice amorfa VN3 di Evonik

Resina: resina adesivante ottil fenolo-formaldeide di Si-Group

DCBS: N,N-Dicicloesil-2-benzotiazolsulfenammide di Huatai Chemicals

Zolfo al 65%: zolfo insolubile su EPDM al 65% di Rhein Chemie GmbH,

e gli altri ingredienti hanno il significato riportato precedentemente.

15 Tabella 3

Composizioni per mescole di gommatura per corde tessili comprendenti vulcanizzante a zolfo e additivi di vulcanizzazione comparative (senza reticolante secondario - Es. 6 o con sistema resorcinolo e donatore di metileni - Es. 7) o secondo l'invenzione (con reticolante secondario (D) comprendenti acido furoico e donatore di metileni Es. 8)

Fase di aggiunta	Ingrediente	Es. 6 COMP	Es. 7 COMP	Es.8 INV
1	NR	100,00	100,00	100,00
1	ZnO	6,00	6,00	6,00
1	Acido stearico	1,50	1,50	1,50
1	6PPD	1,00	1,00	1,00
1	Resorcinolo	---	1,26	---
1	N326	52,00	52,00	52,00

1	Acido Furoico	---	---	1,26
2	HMMM	2,92	2,92	2,92
2	TBBS	1,00	1,00	1,00
2	CTP	0,30	0,30	0,30
2	Zolfo al 67%	4,50	4,50	4,50
	Totale	169,22	170,48	170,48

in cui

Acido stearico: di Wilmar

TBBS (accelerante): N-tert-butil-2-benzotiazilsulfenammide di Huatai Chemicals

CTP (ritardante): N-(cicloesiltio)ftalimide di Huatai Chemicals

- 5 Zolfo al 67%: zolfo insolubile al 67% di Eastman

e gli altri ingredienti hanno il significato riportato precedentemente.

Tabella 4

- Composizioni per mescole di gommatura per corde tessili comprendenti vulcanizzante a zolfo e additivi di vulcanizzazione comparative (con sistema resorcinolo e donatore di metileni Es. 9) o secondo l'invenzione (con reticolante secondario (D) comprendente sali (Es.10) o esteri (Es. 11) dell'acido furoico e donatore di metileni)
- 10

Fase di aggiunta	Ingrediente	Es. 9 COMP	Es. 10 INV	Es. 11 INV
1	NR	100,00	100,00	100,00
1	ZnO	6,00	6,00	6,00
1	Acido stearico	1,50	1,50	1,50
1	6PPD	1,00	1,00	1,00
1	Resorcinolo	1,26	---	---
1	N326	52,00	52,00	52,00
1	Furoato di sodio	---	1,57	---
1	Etil furoato	---	---	2,50
2	HMMM	2,92	2,92	2,92
2	TBBS	1,00	1,00	1,00
2	CTP	0,30	0,30	0,30
2	Zolfo al 67%	4,50	4,50	4,50
	Totale	170,48	170,79	171,72

in cui

Furoato di sodio ed Etil furoato erano forniti da Merck,

- 15 e gli altri ingredienti hanno il significato riportato precedentemente.

Tabella 5

Composizioni dimostrative comprendenti un reticolante secondario (D) con un sale dell'acido furoico e donatore di metileni (D1), in assenza di altri sistemi di reticolazione

Fase di aggiunta	Ingrediente	Es. 12 INV	Es. 13 INV
1	E-SBR 1723	100,00 (135,00)	100,00 (135,00)
1	6PPD	1,00	1,00
1	N550	40,00	40,00
1	TDAE	5,00	5,00
1	Furoato di sodio	4,00	4,00
2	HMMM	6,00	---
2	HMT	---	3,00
	Totale	191,00	188,00

in cui gli ingredienti hanno il significato riportato precedentemente.

- 5 Le mescole elastomeriche sono state preparate a partire dalle corrispondenti composizioni elastomeriche mostrate nelle Tabelle 1 – 5 secondo il seguente processo.

La mescolazione dei componenti è stata condotta in due fasi utilizzando un mescolatore interno (Banbury, Intermix o Brabender).

- 10 Nella prima fase (1) sono stati introdotti tutti gli ingredienti ad eccezione dei vulcanizzanti, degli acceleranti e dell'agente donatore di metileni (D1). La mescolazione è stata protratta per un tempo massimo di 5 minuti, raggiungendo una temperatura di approssimativamente 145°C. Successivamente, nella seconda fase (2), condotta sempre utilizzando un mescolatore interno, sono stati aggiunti, se
15 presenti, i vulcanizzanti, gli acceleranti e l'agente donatore di metileni (D1) e la mescolazione è stata protratta per circa 4 minuti mantenendo la temperatura al di sotto dei 100°C. Le mescole sono poi state scaricate. Dopo raffreddamento e almeno 12 ore dalla preparazione, dei campioni delle mescole sono stati vulcanizzati in pressa a 170°C per 10 min a dare i provini utili alle caratterizzazioni
20 meccaniche.

Caratterizzazione delle mescole

- Le mescole elastomeriche dimostrative comprendenti il sistema reticolante dell'invenzione ma prive di vulcanizzante a zolfo e di additivi di vulcanizzazione degli esempi 1, 2, 12 e 13, sono state sottoposte all'analisi reometrica MDR sopra
25 descritta. Le rispettive curve di vulcanizzazione con i valori di coppia S' al procedere della reticolazione sono riportate nelle Figure 2, 3 e 4.

Dalle curve di vulcanizzazione riportate nelle figure si poteva apprezzare come l'acido furoico e suoi derivati, pur in assenza di vulcanizzanti, effettivamente reagivano con l'agente donatore di metileni (D1), portando ad una crescita della coppia (S') nel tempo, alle temperature usuali di vulcanizzazione.

- 5 Le mescole con acido furoico, il suo sale sodico ed il suo estere presentavano tutte lo stesso andamento della curva crescente, nel suo tratto iniziale.

L'acido furoico, se utilizzato in associazione all'HMT come donatore di metileni, nella curva MDR tendeva a far raggiungere alla miscela un plateau per poi andare in leggera reversione.

- 10 La durezza, la densità, le prestazioni reometriche, meccaniche (statiche e dinamiche) e di adesione delle mescole elastomeriche per pneumatici comparative e inventive, degli esempi 3 - 11, misurate con i metodi precedentemente descritti, sono riportate nelle seguenti Tabelle 6 – 8:

Tabella 6

		Es. 3 COMP	Es. 4 COMP	Es. 5 INV
Reticolante secondario		HMMM	HMMM + resorcinolo	HMMM + ac. furoico
MDR (30 min, 170°C)	ML [dN m]	2,47	2,85	2,59
	MH [dN m]	23,01	29,76	29,53
	TS1 [min]	0,80	0,71	0,79
	TS2 [min]	1,03	0,91	1,04
	T05 [min]	0,81	0,79	0,89
	T30 [min]	1,54	1,5	1,84
	T60 [min]	2,37	2,28	2,62
	T90 [min]	4,38	4,16	4,19
	T95 [min]	5,19	5,00	4,80
	T100 [min]	7,95	7,42	6,59
Densità	Densità [g/cm ³]	1,172	1,178	1,176
Prova di trazione ad anello (23°C, media su 3 anelli)	CA05 [MPa]	1,99	2,42	2,49
	CA1 [MPa]	3,67	4,41	4,59
	CA3 [MPa]	14,68	17,15	17,03
	CR [MPa]	20,43	20,14	19,32
	AR [%]	434,36	373,07	363,7
Durezza IRHD (23°C)	Durezza [IRHD]	73,9	79,3	81,4
E' 23°C 10Hz	E' [MPa]	9,21	11,65	11,83
Tan D 23°C 10Hz	--	0,136	0,147	0,141

- Dai dati riportati nella tabella 6, si poteva osservare una sostanziale somiglianza delle proprietà delle mescole dell'Es. 4 (comparativo), comprendente il sistema di reticolazione convenzionale resorcinolo - donatore di metileni e dell'Es. 5 (invenzione) in cui l'acido furoico sostituiva il resorcinolo, sia in termini di cinetica di indurimento sia in termini di proprietà finali della mescola vulcanizzata. La mescola secondo l'invenzione dell'Es. 5 presentava in particolare proprietà meccaniche statiche paragonabili, dinamiche migliorate (E' , $\tan D$) e una durezza superiore rispetto alla mescola con sistema resorcinolo – donatore di metileni convenzionale dell'Es. 4.
- 10 In assenza dell'accettore di metileni e quindi di un reticolo secondario, come nella mescola dell'Es. 3 (comparativo), si osservava invece un calo significativo delle proprietà meccaniche sia statiche sia dinamiche.

Tabella 7

		Es. 6 COMP	Es. 7 COMP	Es. 8 INV
Reticolante secondario		HMMM	HMMM + resorcinolo	HMMM + Ac. furoico
MDR (30 min, 170°C)	ML [dN m]	2,2	2,15	2,2
	MH [dN m]	23,55	31,23	25,17
	TS1 [min]	0,77	0,74	0,73
	TS2 [min]	1,19	1,04	1,05
	T05 [min]	0,8	0,89	0,78
	T30 [min]	2,14	1,77	1,98
	T60 [min]	2,83	2,38	2,79
	T90 [min]	4,4	3,78	4,34
	T95 [min]	5,05	4,33	4,91
	T100 [min]	7,31	6,19	6,76
Densità	Densità [g/cm ³]	1,147	1,146	1,148
Prova di trazione ad anello (23°C, media su 3 anelli)	CA05 [MPa]	1,42	1,78	1,78
	CA1 [MPa]	2,46	3,07	3,11
	CA3 [MPa]	11,38	14,03	13,51
	CR [MPa]	21,34	20,43	21,65
	AR [%]	510,43	432,17	464,06
Durezza IRHD (23°C)	Durezza [IRHD]	73,5	77,5	77,8
E' 23°C 10Hz	E' [MPa]	7,223	8,704	8,507
$\tan D$ 23°C 10Hz	--	0,141	0,131	0,139
Test di adesione				
Corde di Nylon (1400x2, 27x27)	Forza massima [N]	122,94	181,13	177,45

Corde di PET (1670x2, 33x33)	Forza massima [N]	nd	213,48	176,86
Corde di Aramide (1670x2, 42x42)	Forza massima [N]	nd	173,3	158,29

in cui nd: not detected

Dai dati riportati in Tabella 7, si poteva osservare una sostanziale somiglianza delle proprietà delle mescole dell'Es. 7 (comparativo), comprendente il sistema di reticolazione convenzionale resorcinolo - donatore di metileni, e dell'Es. 8 (invenzione) in cui l'acido furoico sostituiva il resorcinolo, sia in termini di cinetica di indurimento sia in termini di proprietà finali della mescola vulcanizzata.

La mescola secondo l'invenzione dell'Es. 8 presentava in particolare proprietà meccaniche statiche (CR, AR%) migliorate e dinamiche (E', tan D) comparabili e una durezza leggermente superiore rispetto alla mescola con sistema resorcinolo - donatore di metileni convenzionale dell'Es. 7.

In assenza dell'accettore di metileni e quindi di un reticolo secondario, come nella mescola dell'Es. 6 (comparativo), si osservava invece un calo significativo della durezza e del modulo E'.

Per quanto riguarda l'adesione alle corde tessili, dal test si evidenziavano valori di forza massima solo di poco inferiori per la mescola secondo l'invenzione dell'Es. 8 rispetto ai valori molto elevati della mescola comparativa dell'Es. 7 comprendente il sistema reticolante convenzionale di riferimento resorcinolo - donatore di metileni.

Il leggero calo di adesione osservato sostituendo il resorcinolo con l'acido furoico, appariva del tutto trascurabile considerando che, in assenza di reticolante secondario, la forza di adesione tra le corde e la mescola elastomerica crollava, come evidenziato dal valore di forza massima misurato nella prova con le corde in Nylon dell'Es. 6 (122,94 N) rispetto ai valori tra loro molto vicini dell'Es. 7 comparativo (181,13 N con sistema resorcinolo - donatore di metileni) e dell'Es. 8 dell'invenzione (177,45 N).

Questo calo non inficiava l'applicabilità del nuovo sistema reticolante dell'invenzione ed appariva del tutto accettabile dal punto di vista tecnologico a fronte della tossicità trascurabile e della migliore eco-compatibilità dell'acido furoico del presente sistema reticolante rispetto al resorcinolo dei sistemi convenzionali.

Tabella 8

		Es. 9 COMP	Es. 10 INV	Es. 11 INV
--	--	---------------	---------------	---------------

Reticolante secondario		HMMM + resorcinolo	HMMM + furoato di sodio	HMMM + etil furoato
MDR (30 min, 170°C)	ML [dN m]	2,22	2,12	2,15
	MH [dN m]	30,78	24,2	23,41
	TS1 [min]	0,61	0,88	0,73
	TS2 [min]	0,86	1,32	1,13
	T05 [min]	0,72	0,93	0,75
	T30 [min]	1,71	1,98	2,01
	T60 [min]	2,32	2,67	2,7
	T90 [min]	3,76	4,32	4,3
	T95 [min]	4,36	4,99	4,96
	T100 [min]	6,3	7,15	7,05
Densità	Densità [g/cm ³]	1,147	1,148	1,145
Prova di trazione ad anello (23°C, media su 3 anelli)	CA05 [MPa]	1,79	1,58	1,41
	CA1 [MPa]	3,07	2,69	2,42
	CA3 [MPa]	13,67	11,77	11,05
	CR [MPa]	22,37	21,72	22,13
	AR [%]	468,74	505,75	531,35
DUREZZA IRHD (23°C)	Durezza [IRHD]	79	75,7	73,8
E' 23°C 10Hz	E' [MPa]	9,00	7,80	6,67
Tan D 23°C 10Hz	--	0,140	0,144	0,130
Test di adesione				
Corde di Nylon (1400x2, 27x27)	Forza massima [N]	174	142	153
Corde di PET (1670x2, 33x33)	Forza massima [N]	137	139	141
Corde di Aramide (1670x2, 42x42)	Forza massima [N]	134	112	122

Dai dati riportati nella tabella 8, per le mescole degli Esempi 10 e 11 (invenzione), in cui rispettivamente il furoato di sodio e l'etil furoato sostituivano il resorcinolo, si poteva osservare un rallentamento della cinetica di reticolazione ed un minor contributo al rinforzo, con durezza e moduli inferiori rispetto a quelli della miscela dell'Es. 9 (comparativo), comprendente il sistema di reticolazione convenzionale resorcinolo – donatore di metileni o rispetto al sistema dell'invenzione comprendente l'acido furoico (vedere Tabella 7).

Da queste evidenze i sistemi comprendenti derivati dell'acido furoico apparivano essere meno reattivi come reticolanti secondari rispetto sia al sistema

convenzionale resorcinolo – donatore di metileni e sia a quello dell'invenzione comprendente acido furoico.

Ciò nonostante, i risultati del test di adesione si mantenevano a livello delle formulazione con acido furoico, evidenziando una simile capacità di attacco dell'adesivo alle cordicelle.

Ne conseguiva che queste composizioni secondo l'invenzione, comprendenti i derivati dell'acido furoico (sali o esteri), potevano trovare impiego in quei casi in cui si doveva provvedere buona adesione agli elementi di rinforzo senza necessariamente fornire rinforzo o elevato modulo alla mescola, ad esempio in mescole per gommatura di carcassa, mescole per struttura di cintura, in particolare mescole per strato di cintura a zero gradi.

Da notare che, nel caso particolare delle corde in PET, il sistema reticolante (D) secondo l'invenzione addirittura superava le prestazioni di adesione del sistema convenzionale resorcinolo - donatore di metileni, candidandosi come un suo ottimo sostituto, ancor più adesivo, eco-sostenibile e a tossicità ridotta.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione per mescole di pneumatici comprendente almeno
 - 100 phr di almeno un polimero dienico (A),
 - 0,1 phr di almeno una carica di rinforzo (B),
 - 5 - da 0,1 a 20 phr di un agente vulcanizzante (C),
 - 0,1 phr di un sistema reticolante secondario (D) che comprende almeno un agente donatore di metileni (D1) ed almeno un agente accettore di metileni (D2) scelto tra acido furoico, suoi esteri o suoi Sali.
2. La composizione secondo la rivendicazione 1, comprendente almeno 0,5 phr, 0,8
10 phr o 1 phr di almeno un agente vulcanizzante (C), preferibilmente scelto tra gli agenti vulcanizzanti a base zolfo.
3. La composizione secondo la rivendicazione 1 o 2 comprendente da 0,5 a 15 phr, preferibilmente da 0,5 a 10 phr di detto agente donatore di metileni (D1).
4. La composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3 in cui detti
15 sali dell'acido furoico (D2) sono scelti tra i sali inorganici alcalini o alcalino terrosi, i sali organici, e loro miscele, preferibilmente sono scelti tra furoato di sodio, furoato di potassio, furoato di zinco, furoato di calcio e furoato di ammonio quaternario.
5. La composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3 in cui detti
20 esteri dell'acido furoico (D2) sono scelti tra gli esteri alchilici C1 – C18, preferibilmente tra gli esteri alchilici C1 – C5.
6. La composizione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni comprendente da 0,5 a 15 phr, preferibilmente da 0,5 a 10 phr, di detto agente accettore di metileni (D2).
7. La composizione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni in cui
25 detto agente donatore di metileni (D1) è scelto tra esametilentetrammina (HMT), esametossimetilmelammina (HMMM), esametilol melammina, N,N'-dimetilolurea, N-metilol dicianammide, N-allil diossazina, N-fenil diossazina, N-metilol-acetammide, N-metilol-butirammide, N-metilol-acrilammide, N-metilol-succinimide, laurilossimetilpiridinio cloruro, etossimetilpiridinio cloruro, triossan
30 esametossimetilmelammina, e esametilolmelammina pentametil etere (HMPE).
8. La composizione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni in cui l'agente donatore di metileni (D1) e l'acido furoico, i suoi sali o i suoi esteri (D2), sono in rapporto ponderale compreso tra 1:0,1 e 1:10, preferibilmente compreso tra 1:0,5 e 1:5.

9. Mescola elastomerica per pneumatico cruda o vulcanizzata, almeno parzialmente, ottenuta per mescolazione ed eventuale vulcanizzazione almeno parziale della composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8.

5 10. La mescola elastomerica secondo la rivendicazione 9 come mescola di gommatura di elementi di rinforzo, preferibilmente come mescola di gommatura di elementi di rinforzo in poliammidi, poliesteri o derivati dalla cellulosa, più preferibilmente come mescola di gommatura di elementi di rinforzo in polietilentereftalato.

10 11. Componente di pneumatico per ruote di veicoli comprendente, o preferibilmente costituito da, una mescola elastomerica cruda o vulcanizzata, almeno parzialmente, secondo una delle rivendicazioni 9 o 10.

12. Il componente di pneumatico secondo la rivendicazione 11 comprendente elementi di rinforzo, preferibilmente costituiti da uno o più materiali scelti tra poliammidi, poliesteri e derivati dalla cellulosa.

15 13. Il componente di pneumatico secondo la rivendicazione 11 o 12 scelto tra la struttura di carcassa, la struttura di cintura e gli strati di protezione (chafer) o di rinforzo (flipper) del tallone.

14. Pneumatico per ruote di veicoli comprendente almeno un componente di pneumatico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 11 a 13.

20 15. Lo pneumatico secondo la rivendicazione 14 in cui detto componente è un componente non rinforzato scelto tra sottostrato, foglietta, fianco e fascia battistrada.

FIG.1

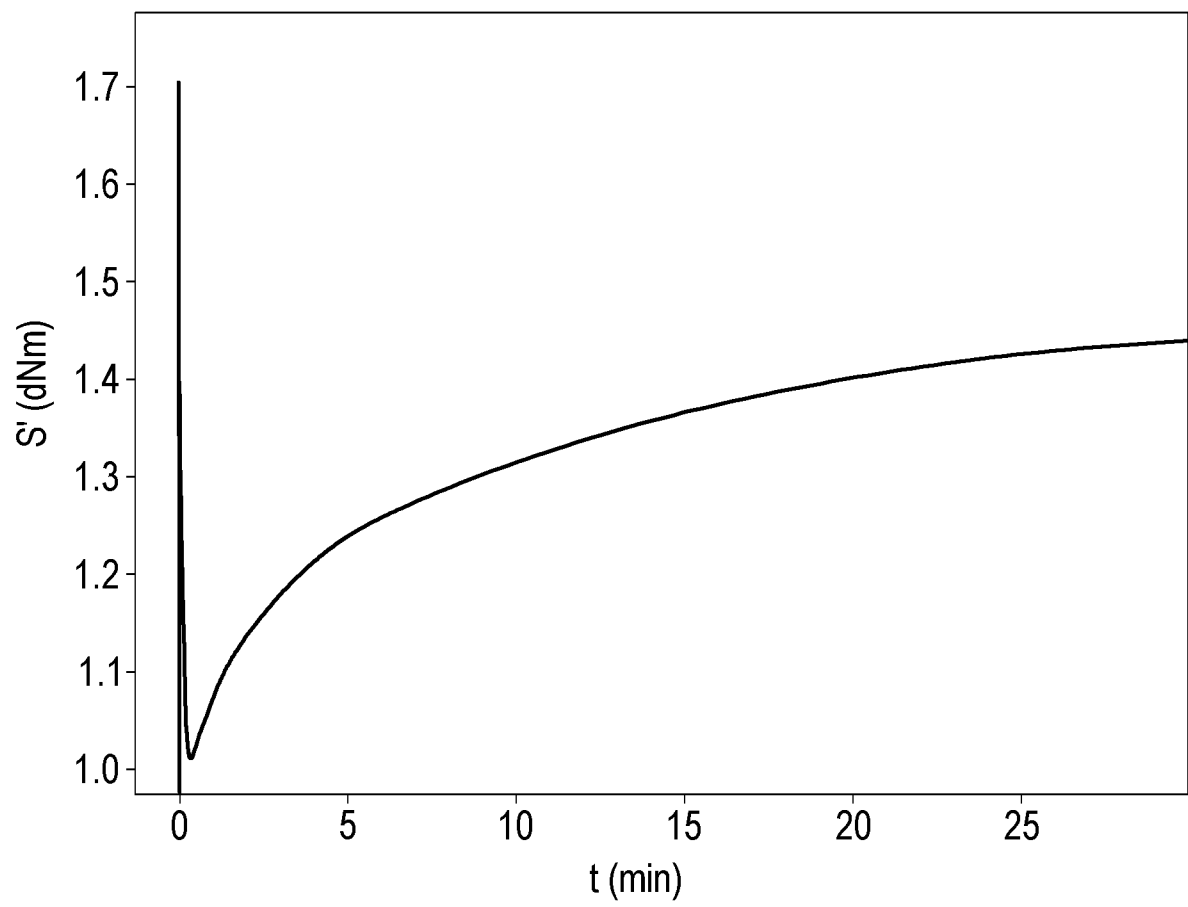


FIG.2

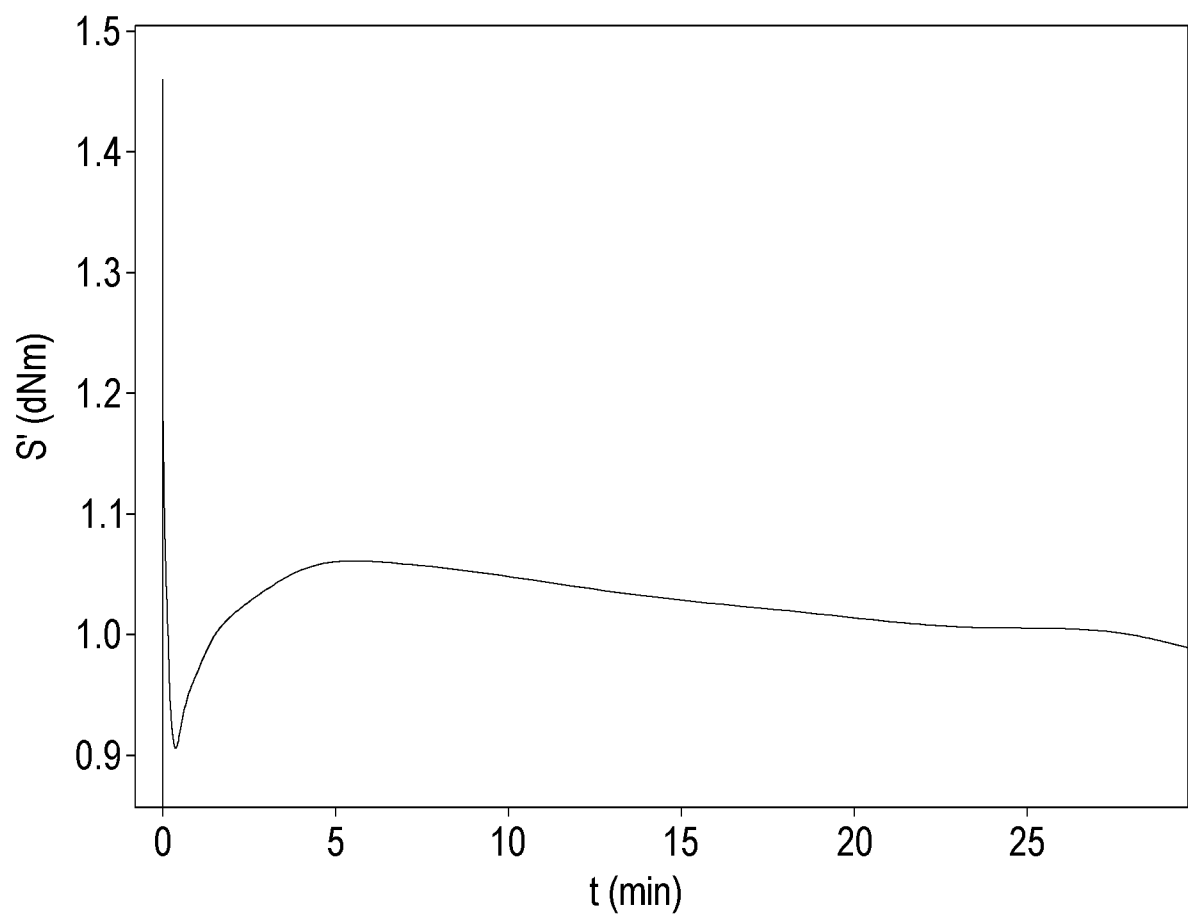


FIG.3

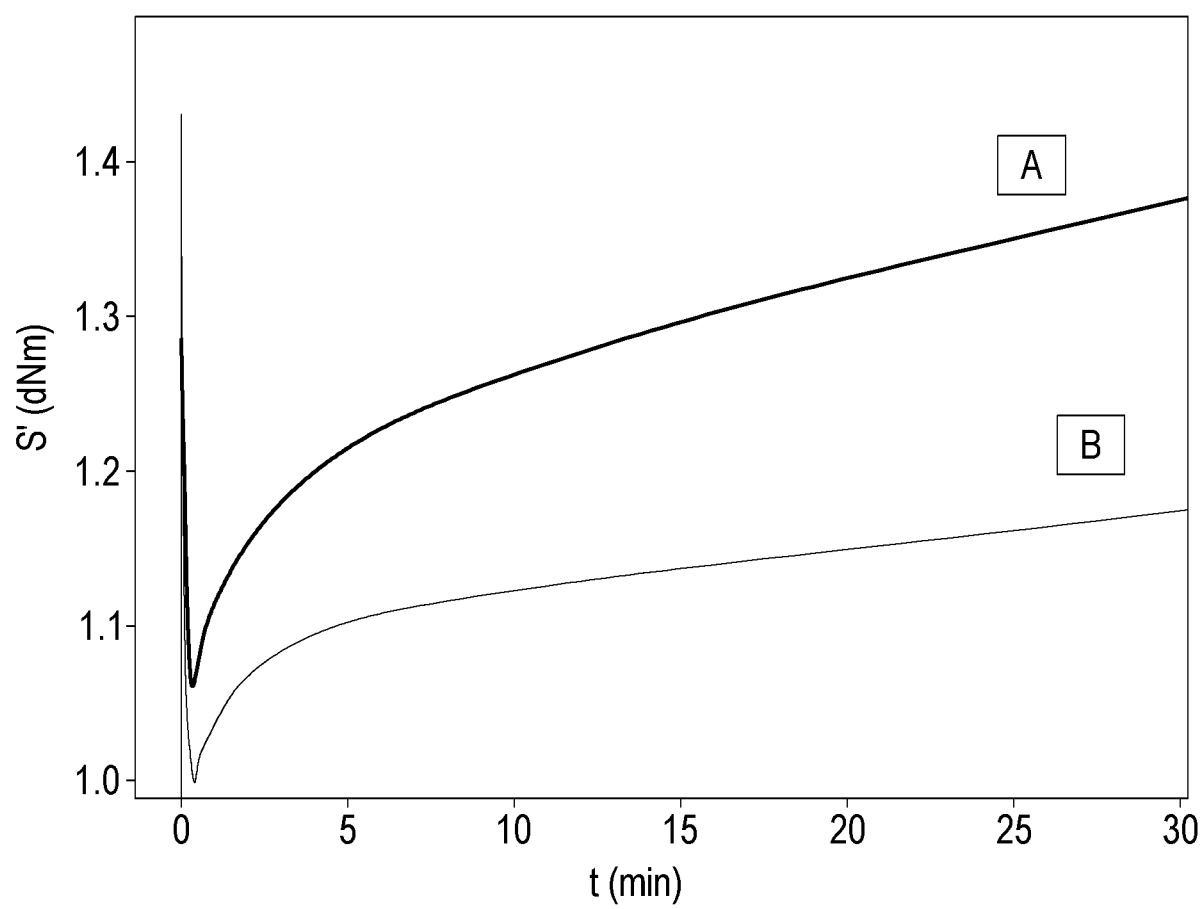


FIG.4