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

DOMANDA NUMERO	**102000900855858**
Data Deposito	**20/06/2000**
Data Pubblicazione	**20/12/2001**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	60	C		

Titolo

METODO PER LA PREPARAZIONE DI UNA MESCOLA DI GOMMA VULCANIZZABILE A BASE DI SILICE FINALIZZATE ALLA PRODUZIONE DI BATTISTRADA PER VEICOLI STRADALI PER PASSEGGERI.

D E S C R I Z I O N E

del brevetto per invenzione industriale

di BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE S.P.A.

di nazionalità italiana,

con sede a 00129 ROMA - VIA DEL FOSSO DEL SALCETO, 13/15

Inventori: ASCIONE Riccardo, HROMADKOVA Alice

TO 2000A 000594

****

La presente invenzione è relativa ad un metodo per la preparazione di una mescola di gomma vulcanizzabile a base di silice finalizzate alla produzione di battistrada per veicoli stradali per passeggeri.

Qui e nel seguito:

- con il termine di "silice" si intende un agente rinforzante a base di biossido di silicio, silicati e loro miscele; e
- con il termine di "base polimerica a catena insatura reticolabile" si intende indicare un qualsiasi polimero non reticolato naturale o sintetico in grado di assumere tutte le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche tipiche degli elastomeri in seguito a reticolazione (vulcanizzazione) con sistemi a base di zolfo.

Nel campo della produzione di pneumatici, vengono da tempo utilizzate mescole comprendenti una base

JORIO Paolo (iscrizione Albo nr 294/BM)

polimerica rinforzata con una carica a sua volta comprendente nero di carbonio e, in generale, altri materiali inorganici quali gesso, talco, caolino, bentonite, biossido di titanio, silicati di vario tipo e, soprattutto, silice.

L'utilizzo della silice presenta una serie di inconvenienti dovuti alla difficoltà di dispersione della silice stessa nella base polimerica. Una cattiva dispersione della silice nella mescola che ne deriva, è causa di una alta variabilità e disomogeneità delle caratteristiche fisico-meccaniche della mescola stessa.

Tale difficoltà di dispersione deriva dalla presenza, sulla silice, di gruppi silanolici superficiali, i quali favoriscono la formazione di legami idrogeno e, quindi, di agglomerati di particelle di silice, ed impartiscono alla silice caratteristiche idrofile poco compatibili con le caratteristiche idrofobe della gomma.

Allo scopo di risolvere i problemi di dispersione sopra descritti, è da tempo noto di utilizzare (si veda ad esempio EP-A-0728803) agenti leganti silanici, i quali inibiscono la formazione dei citati legami idrogeno legandosi ai gruppi silanolici e, al tempo stesso, aggraffano chimicamente la silice alla base polimerica provocando necessariamente un aumento della

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

viscosità e, di conseguenza, una diminuzione della processabilità della mescola stessa.

La reazione tra silice e agente legante silanico avviene lentamente alle basse temperature, mentre procede velocemente ad una temperatura superiore a 140°C.

Generalmente, la preparazione industriale di una mescola di gomma avviene in un miscelatore a rotore chiuso, in generale un Banbury, ad un regime costante di rotazione, generalmente intorno a 40-70 giri/minuto, e con progressivo costante aumento della temperatura, dovuto agli attriti meccanici fra le particelle della mescola, ed in particolare fra le particelle di silice, le quali vengono miscelate fino a raggiungere temperature superiori a 140°C in un tempo relativamente breve (dell'ordine del minuto). A tali temperature viene accelerata la reazione tra silice e agente legante silanico, la quale , come sopra detto, aumenta la viscosità della mescola in preparazione e ne riduce significativamente la processabilità.

Tale fenomeno è particolarmente accentuato nella preparazione delle mescole di gomma vulcanizzabile destinate alla produzione di battistrada di pneumatici per veicoli stradali per passeggeri, nelle quali la concentrazione della silice è particolarmente elevata.

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

Onde evitare questi inconvenienti, si è costretti ad effettuare, durante la preparazione della mescola ed una volta che la mescola stessa raggiunge una temperatura prestabilita, almeno tre interruzioni della miscelazione, nelle quali la mescola in preparazione viene scaricata dal miscelatore, raffreddata, e nuovamente inserita nel miscelatore dove viene sottoposta ad una successiva miscelazione.

A seguito di un'ultima interruzione, la mescola viene inserita all'interno del miscelatore unitamente a degli agenti vulcanizzanti, e viene sottoposta ad un'ultima miscelazione, nella quale gli agenti vulcanizzanti vengono omogeneamente dispersi all'interno della mescola stessa.

Nonostante il metodo descritto permetta la lavorabilità della mescola, consentendo di evitare un eccessivo aumento della viscosità, tuttavia obbliga ad effettuare, durante la preparazione della mescola, almeno tre interruzioni della miscelazione improduttive nelle quali, come precedentemente detto, la mescola stessa viene scaricata dal miscelatore e raffreddata. Risulta ovvio come la presenza di tali interruzioni imponga un tempo totale di lavorazione particolarmente elevato, soprattutto se rapportato alle esigenze di produzione ed alla quantità di cicli produttivi che

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

avvengono in una stessa unità produttiva.

Inoltre, spesso risulta particolarmente importante che le mescole finalizzate alla produzione di battistrada per veicoli stradali per passeggeri presentino allo stato vulcanizzato dei comportamenti di rigidezza elevati per piccole deformazioni, ossia per deformazioni comprese tra 0,1 e 10%, tali da simulare le condizioni di deformazione del pneumatico in condizioni di servizio.

Le mescole ottenute con il metodo normalmente utilizzato, e sopra descritto, presentano dei valori di rigidezza poco soddisfacenti, in special modo per piccole deformazioni.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo per la preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile con carica rinforzante comprendente silice finalizzate alla produzione di battistrada per veicoli stradali per passeggeri, che sia in grado di garantire una corretta processabilità della mescola mantenendone la viscosità entro limiti accettabili, che ottimizzi la produttività riducendo la presenza di tempi non produttivi e che presenti, al contempo, più elevati valori di rigidezza unitamente ad una buona dispersione della silice.

Secondo la presente invenzione viene fornito un

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

metodo per la preparazione di una mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice e finalizzata alla produzione di battistrada per veicoli stradali per passeggeri, il metodo essendo caratterizzato dal fatto che almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, una carica rinforzante comprendente silice ed un agente legante silanico vengano miscelati tra loro all'interno di un miscelatore in un'unica fase di miscelazione ininterrotta, la detta fase di miscelazione comprendendo una prima parte, in cui il detto miscelatore viene azionato ad una prima velocità di miscelazione relativamente elevata, la detta prima parte terminando al raggiungimento di una temperatura compresa tra 90 e 130°C; ed una seconda e successiva parte, in cui il detto miscelatore viene azionato ad una seconda velocità di miscelazione più bassa della prima velocità e tale da consentire di mantenere la mescola ad una temperatura compresa tra 90 e 140°C.

Preferibilmente il metodo sopra definito prevede che nella detta seconda parte vengano addizionati nel miscelatore degli agenti vulcanizzanti.

Secondo una ulteriore preferita forma di realizzazione del metodo oggetto dell'invenzione è prevista una ulteriore e successiva fase di miscelazione, nella quale degli agenti vulcanizzanti

JORIO Paolo.
Iscrizione Albo nr 294/BM

vengono addizionati alla mescola in preparazione.

Preferibilmente, il metodo sopra definito prevede che nella ulteriore fase di miscelazione il detto miscelatore venga azionato ad una velocità di miscelazione tale da consentire di mantenere la mescola ad una temperatura compresa tra 90 e 140°C.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione risulteranno dalla descrizione che segue di alcuni esempi illustrativi e non limitativi di preparazione di mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice, che verranno descritti con riferimento, fra l'altro, alle figure allegate, in cui:

- la figura 1 è un grafico che rappresenta l'andamento della temperatura in funzione del tempo durante la preparazione di una mescola contenente silice secondo un metodo noto;

- la figura 2 è un grafico che rappresenta l'andamento del numero di giri di un miscelatore a rotore chiuso in funzione del tempo secondo il metodo noto della figura 1;

- la figura 3 è un grafico che rappresenta l'andamento della temperatura in funzione del tempo durante la preparazione di una mescola contenente silice secondo una preferita forma di attuazione del metodo secondo l'invenzione; e

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

- la figura 4 è un grafico che rappresenta l'andamento del numero di giri di un miscelatore a rotore chiuso in funzione del tempo secondo il metodo della figura 3.

ESEMPI

In tutti gli esempi con il termine miscelatore si farà riferimento ad un miscelatore a rotore chiuso (Banbury) modello Pomini Farrel da 1.6 litri.

Negli esempi riportati di seguito vengono confrontate tre mescole di gomma vulcanizzabile contenenti silice, una delle quali (mescola C) è stata preparata con il metodo convenzionale, mentre le altre (mescola A e B) sono state preparate con il metodo oggetto dell'invenzione.

I tempi di lavorazione degli esempi di preparazione delle mescole A e B sono stati scelti appositamente pari alla somma dei tempi di effettiva lavorazione del metodo convenzionale, il quale, come precedentemente descritto, prevede anche i tempi non produttivi necessari per scaricare la mescola dal miscelatore, raffreddarla e ricaricarla nel miscelatore stesso.

Le preferite basi polimeriche a catena insatura reticolabile sono polimeri o copolimeri a catena insatura ottenuti per polimerizzazione di dieni

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

coniugati e/o monomeri vinilici alifatici o aromatici.

Più preferibilmente, le basi polimeriche sono scelte nel gruppo costituito da gomma naturale, 1,4-cis poliisoprene, copolimeri isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene, ottenuti sia in soluzione che in emulsione, terpolimeri etilene-propilene-diene. Tali basi polimeriche possono essere utilizzate individualmente o in miscele tra loro in accordo con le caratteristiche che si desidera impartire al prodotto finito.

La quantità di silice utilizzata è compresa tra 40 e 90 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

La quantità di agente legante silanico utilizzato è compresa tra 3 e 10 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

La quantità di nero di carbonio utilizzata è compresa tra 43 e 0 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

Come può risultare ovvio ad un tecnico del ramo, la velocità con la quale viene azionato il miscelatore (giri/minuto) risulta dipendente dalle particolari condizioni della lavorazione, ed in special modo dal volume interno del miscelatore utilizzato.

Si precisa, inoltre, che, nella preparazione di

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

ognuna delle mescole A, B e C, è stata presa cura di rispettare un medesimo fattore di riempimento del miscelatore, in modo tale da poter confrontare i tempi di preparazione e le caratteristiche delle mescole ottenute esclusivamente in base al differente tipo di metodologia di lavorazione, e non in base a differenti condizioni di lavorazione.

Esempio 1 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile A -

In un miscelatore sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione 633,8 g di SBR, 115,24 g di BR, 437,9 g di silice, 46,09 g di agente legante silanico, 40,33 g di nero di Carbonio, 17,29 g di olio libero, 8,64 g di cera, 5,76 g di acido stearico e 11,52 g di antiossidante.

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

- **SBR** = copolimero butadiene stirene preparato con il processo in sluzione o in emulsione, ed avente un contenuto in stirene compreso tra 10 e 60%.
- **BR** = polimero butadiene
- **silice** = tipo ULTRASIL VN3 (Degussa)
- **agente legante silanico** = tipo Si75 (Degussa)
- **Nero di carbonio** = tipo ISAF (N234)
- **Olio** = olio aromatico

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

- **Cera** = cera microcristallina

- **Acido stearico** = acido stearico per l'uso in gomma

- **Antiossidante** = tipo 6PPD

Come mostrato nelle figure 3 e 4, il miscelatore è stato azionato ad una velocità di 140 giri/minuto, fino al raggiungimento di una temperatura pari a 120°C, la quale è stata raggiunta dopo un tempo pari a 30 secondi. A questo punto la velocità del miscelatore è stata portata a 30 giri/minuto, consentendo, così, di mantenere la temperatura della mescola a 120°C. Dopo 260 secondi di miscelazione a velocità pari a 30 giri/minuto, alla mescola in preparazione sono stati aggiunti 22,46 g di acceleranti di vulcanizzazione, 14,40 g di Ossido di Zinco e 9,8 g di zolfo, e la miscelazione è stata protratta per altri 150 secondi, per un tempo totale di preparazione della mescola pari a 450 secondi.

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

- **Accelerante di vulcanizzazione** = tipo TBBS, MBTS e DPG opportunamente proporzionati.

- **Ossido di Zinco** = tipo French process

- **Zolfo** = tipo solubile

In questo modo sono stati ottenuti 1363,23 g di

una mescola A, la cui composizione in parti in peso è riportata in tabella I.

TABELLA I

-	SBR	80,00
-	BR	20,00
-	Silice	76,00
-	nero di carbonio	7,00
-	agente legante silanico	8,00
-	Olio totale	33,00
-	Cera	1,50
-	Acido stearico	1,00
-	Antiossidanti	2,0
-	Acceleranti di vulcanizzazione	3,90
-	ossido di zinco	2,50
-	zolfo	1,70

* * *

Esempio 2 - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile B -

In un miscelatore sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione 646,86 g di SBR, 117,61 g di BR, 446,93 g di silice, 47,04 g di agente legante silanico, 41,16 g di nero di Carbonio, 17,64 g di olio libero, 8,82 g di cera, 5,88 g di acido stearico e 11,76 g di antiossidante.

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono le

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

medesime riportate nell'esempio 1.

Come mostrato nelle figure 3 e 4, il miscelatore è stato azionato ad una velocità di miscelazione pari a 140 giri/minuto, fino al raggiungimento di una temperatura pari a 120°C, la quale è stata raggiunta dopo un tempo pari a 30 secondi. Una volta raggiunta la temperatura di 120°C, il miscelatore è stato portato ad una velocità di miscelazione pari a 30 giri/minuto, e la miscelazione è stata protratta a questa velocità per un tempo pari a 260 secondi mantenendo la temperatura della mescola in preparazione a 120°. A questo punto vengono scaricati dal miscelatore 1343,7 g di una mescola B'.

1316,57 g della mescola B' vengono inseriti nel miscelatore insieme a 22,46 g di acceleranti di vulcanizzazione, 14,40 g di Ossido di Zinco e 9,8 g di zolfo.

Le caratteristiche di questi ultimi ingredienti sono riportati nell'esempio 1.

In questa ulteriore fase di miscelazione il miscelatore è mantenuto ad una velocità pari a 30 giri/minuto per un tempo pari a 150 secondi.

In questo modo sono stati ottenuti 1363,23 g di una mescola B, la cui composizione in parti in peso è uguale alla composizione della mescola A.

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

* * *

Esempio 3 (confronto) - preparazione della mescola di gomma vulcanizzabile C -

In accordo con le modalità convenzionali di per sé note (velocità di miscelazione costante come mostrato nelle Figure 1 e 2), è stata preparata una mescola C di confronto avente una composizione uguale alla composizione delle mescole A e B.

* * *

Esempio 4 - risultati delle prove di laboratorio su campioni ottenuti dalle mescole A e B e C -

Da ciascuna delle mescole degli esempi da 1 a 3 sono stati prelevati dei campioni, i quali sono stati sottoposti ad una serie di test allo scopo di determinare per ciascuna mescola i valori di alcuni parametri particolarmente significativi.

I parametri considerati sono stati i seguenti:

- **la viscosità (ML1'+4' a 130°C) e la scottabilità Mooney** a 130°C espressa in minuti, sono state misurate in accordo con la norma ASTM D1646;

- **la rigidezza** viene valutata in base al modulo di elasticità a cui è direttamente proporzionale; il modulo di elasticità (E'(MPa) a 1%) è stato misurato in accordo con la norma ASTM D5992;

- **i valori reometrici** (Tmin , Tmax, t'10, t'50,

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

t'90) sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D2084;

- **i valori di proprietà fisiche** (allungamento a rottura EB%, tensione a rottura TB, valori di modulo M100% / M200% / M300% / M400% / M500%) sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D412C.

Nella seguente Tabella IV sono riportati i risultati dei test effettuati.

* * *

TABELLA IV

MESCOLA	A	B	C
SCOTTABILITA' MOONEY	8,03	10,75	18,00
ML1'+4' a 130°C	65	64	60
TB (MPa)	21,7	22,2	18,7
EB(%) (MPa)	485	484	478
M50% (MPa)	1,62	1,71	1,46
M100% (MPa)	2,80	2,87	2,48
M200% (MPa)	6,42	6,64	5,66
M300% (MPa)	11,43	11,90	9,94
M400% (MPa)	16,85	17,40	14,63
E' (MPa) a 1% (-20°C)	86,90	79,52	75,55
E' (MPa) a 1% (0°C)	36,96	37,64	32,08
E' (MPa) a 1% (30°C)	15,78	16,66	12,67
E' (MPa) a 1% (60°C)	12,72	12,60	9,64
E' (MPa) a 1% (100°C)	11,31	11,00	8,62
Tmin (dNm)	5,17	5,83	3,95
Tmax (dNm)	27,80	27,37	24,59
t'10 (min)	1,17	1,68	3,75
t'50 (min)	2,78	3,17	5,63
t'90 (min)	7,70	7,32	9,32

Come è possibile rilevare dalla tabella IV sopra riportata, le mescole realizzate in accordo con il metodo dell'invenzione presentano, in riferimento agli esempi di confronto, una maggiore rigidezza dedotta da valori del modulo di elasticità più alti.

JOKIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

Inoltre, è importante notare che i test di rigidezza sono stati effettuati su provini già sottoposti a cicli di deformazione imposta al fine di eliminare tutti i legami chimico e chimico fisici instabili dovuti ad interazioni di tipo debole. Infatti, detti legami, se non eliminati, possono alterare il valore della rigidezza della mescola allo stato vulcanizzato per valutarne il comportamento nelle condizioni servizio di un pneumatico.

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

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

1.- Metodo per la preparazione di una mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice e finalizzata alla produzione di battistrada per veicoli stradali per passeggeri; il metodo essendo caratterizzato dal fatto che almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile, una carica rinforzante comprendente silice ed un agente legante silanico vengano miscelati tra loro all'interno di un miscelatore in un'unica fase di miscelazione ininterrotta, la detta fase di miscelazione comprendendo una prima parte, in cui il detto miscelatore viene azionato ad una prima velocità di miscelazione relativamente elevata, la detta prima parte terminando al raggiungimento di una temperatura compresa tra 90 e 130°C; ed una seconda e successiva parte, in cui il detto miscelatore viene azionato ad una seconda velocità di miscelazione più bassa della prima velocità e tale da consentire di mantenere la mescola ad una temperatura compresa tra 90 e 140°C.

2.- Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui nella detta seconda parte vengono addizionati degli agenti vulcanizzanti.

3.- Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui è prevista una ulteriore e successiva fase di miscelazione, nella quale degli agenti vulcanizzanti

JORIO Paolo
(iscrizione Albo nr 294/BM)

vengono addizionati alla detta mescola.

4.- Metodo secondo la rivendicazione 3, in cui il miscelatore nella ulteriore fase di miscelazione è azionato ad una velocità di miscelazione tale da consentire di mantenere la mescola ad una temperatura compresa tra 90 e 140°C.

5.- Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la base polimerica a catena insatura reticolabile utilizzata è scelta nel gruppo composto da: gomma naturale, 1,4-cis poliisoprene, copolimeri isoprene-isobutene eventualmente alogenati, butadiene-acrilonitrile, stirene-butadiene e terpolimeri stirene-butadiene-isoprene, ottenuti sia in soluzione che in emulsione, terpolimeri etilene-propilene-diene.

6.- Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la silice è utilizzata in una quantità compresa tra 40 e 90 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

7.- Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto agente legante silanico è utilizzato in una quantità compresa tra 3 e 10 parti in peso per 100 parti di base polimerica.

8.- Mescola di gomma vulcanizzabile contenente

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

silice finalizzata alla produzione di battistrada per veicoli stradali per passeggeri caratterizzata dal fatto di essere ottenuta mediante un metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

9.- Battistrada caratterizzato dal fatto di essere ottenuto mediante una mescola secondo la rivendicazione 8.

10.- Pneumatico per veicoli stradali per passeggeri caratterizzato dal fatto di comprendere un battistrada secondo la rivendicazione 9.

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

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

TO 2000A 000594

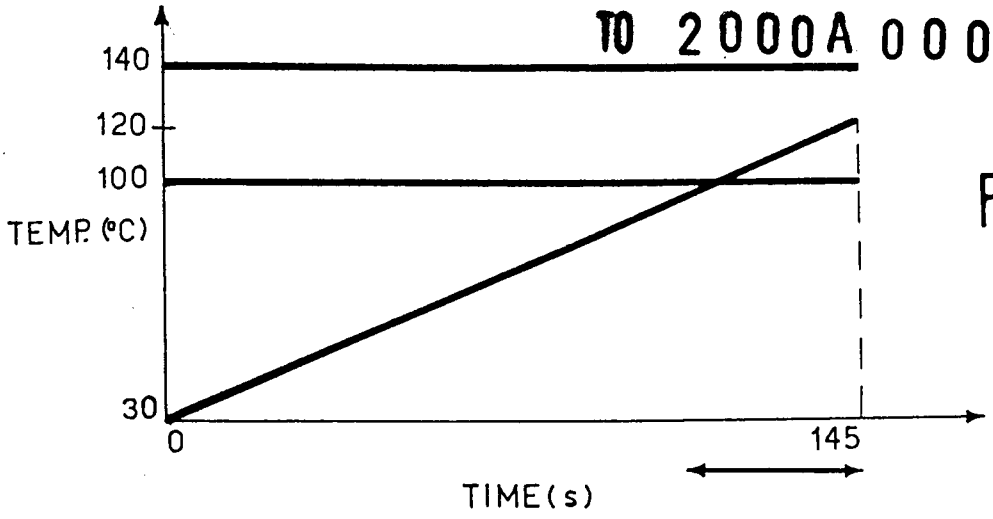


FIG. 1

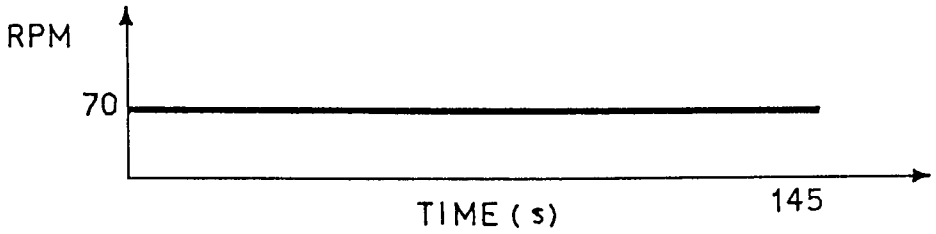


FIG. 2

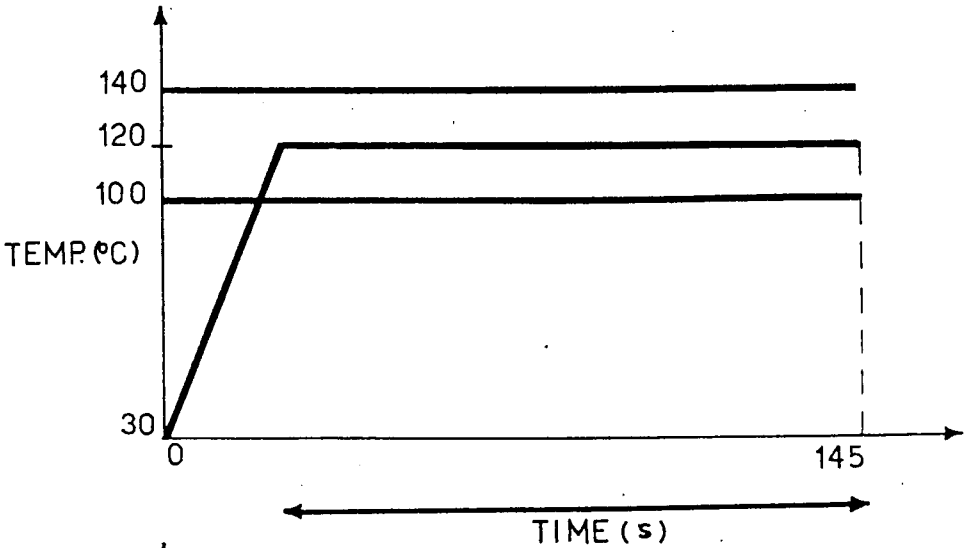


FIG. 3

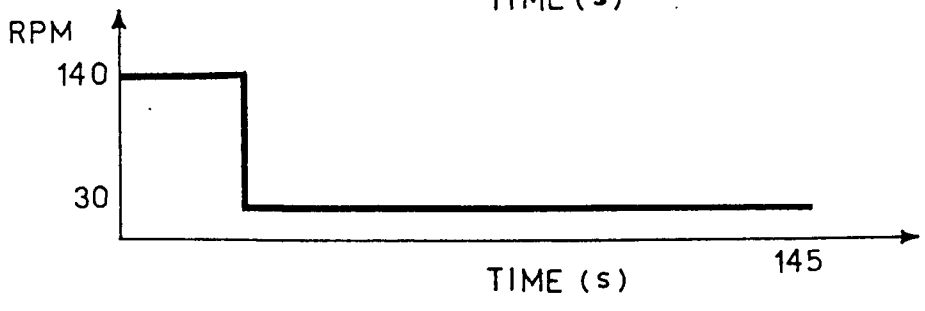


FIG. 4

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

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BM

ARTIGIANATO - TORINO
SERVIZIO BREVETTI