

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901954809A1

Publication Date

20121215

Applicant

BRIDGESTONE CORPORATION

Title

METODO DI VULCANIZZAZIONE CON MICROONDE DI MESCOLE DI GOMMA.

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO DI VULCANIZZAZIONE CON MICROONDE DI MESCOLE DI GOMMA"

di BRIDGESTONE CORPORATION

di nazionalità giapponese

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

TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)

Inventori: GRENCI Valeria, COTUGNO Salvatore

* * *

La presente invenzione è relativa ad un metodo di vulcanizzazione con microonde di mescole di gomma.

In particolare, il metodo della presente invenzione si rivolge a mescole di gomma per la realizzazioni di pneumatici, a cui la descrizione fa esplicito riferimento senza per questo perdere in generalità.

Come è noto, la metodologia standard per la vulcanizzazione di mescole di gomma prevede che le reazioni di vulcanizzazione avvengano per mezzo di calore applicato alla mescola. Per quanto riguarda la produzione di pneumatici ad esempio, il semilavorato non vulcanizzato viene inserito all'interno di uno stampo, entro il quale la mescola viene scaldata.

Da tempo era sentita nel settore l'esigenza di disporre di metodologie di vulcanizzazione che prevedessero

l'utilizzo di una forma di energia diversa da quella del calore.

Un esempio di una di queste nuove metodologie riguarda l'utilizzo delle microonde per favorire le reazioni di vulcanizzazione. L'energia delle microonde rappresenta una alternativa molto interessante sia per la comodità di applicazione sia per essere un sistema a basso contenuto energetico.

Tuttavia, prove di vulcanizzazione con microonde su mescole comprendenti i sistemi di vulcanizzazione convenzionalmente utilizzati, hanno dato risultati insoddisfacenti relativamente alle caratteristiche fisiche delle mescole una volta vulcanizzate.

Scopo della presente invenzione è quello di poter realizzare la vulcanizzazione di mescole in gomma mediante l'energia delle microonde, senza per questo soffrire degli svantaggi dell'arte nota.

È stato sorprendentemente ed inaspettatamente trovato dalla Richiedente che l'utilizzo di una particolare classe di composti in qualità di acceleranti di vulcanizzazione garantisce una corretta vulcanizzazione delle mescole di gomma sotto l'azione delle microonde.

Oggetto della presente invenzione è un metodo di vulcanizzazione di una mescola comprendente almeno una base polimerica a catena insatura reticolabile ed un sistema di

vulcanizzazione; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di prevedere l'utilizzo di microonde come forma di energia per favorire le reazioni di vulcanizzazione e dal fatto che il detto sistema di vulcanizzazione comprende composti di formula generale (I);



in cui:

X è un atomo o un gruppo anionico

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

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

n è 0 o 1

y è 1 se n è 1; y è 1 o 2 se n è 0

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

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

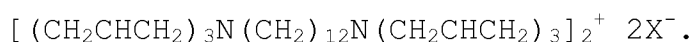
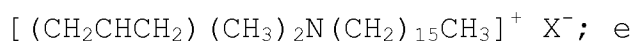
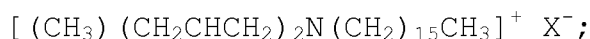
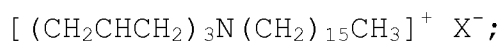
Preferibilmente, i composti di formula generale (I) sono degli acceleranti di vulcanizzazione.

Preferibilmente, R_1 , R_2 e R_3 sono CH_2CHCH_2 .

Preferibilmente, n è 1 e R_5 è un gruppo alifatico saturo.

In alternativa, preferibilmente, R_5 comprende un doppio legame e n è 0.

Preferibilmente, i composti di formula generale (I) sono scelti nel gruppo composto da:



Preferibilmente, X^- è I^- o Br^- .

Un altro oggetto della presente invenzione è un prodotto in gomma vulcanizzata caratterizzato dal fatto di essere realizzato con il metodo oggetto della presente invenzione.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere almeno una parte in gomma realizzata con il metodo oggetto della presente invenzione

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

ESEMPI

Negli esempi sotto riportati sono stati utilizzati cinque differenti composti (a, b, c, d, e) compresi nella formula generale (I).

Di seguito sono descritti i cinque composti utilizzati:

- il composto (a) è di formula molecolare

$[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]^+ \text{I}^-$.

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

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

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

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

Sono state preparate cinque mescole (A-E), ognuna delle quali comprende un rispettivo composto (a)-(e).

Inoltre, per confronto è stata preparata una altra mescola F comprendente il sistema di vulcanizzazione dell'arte nota.

In Tabella I sono riportate le composizioni in phr delle mescole sopra menzionate.

TABELLA I

	A	B	C	D	E	F
NR	100					
N660	30					
ZnO	2					
S	2					
comp. (a)	2	--	--	--	--	--
comp. (b)	--	2	--	--	--	--
comp. (c)	--	--	2	--	--	--
comp. (d)	--	--	--	2	--	--
comp. (e)	--	--	--	--	2	--
TBBS	--	--	--	--	--	2
Acido stearico	--	--	--	--	--	1

Come è riportato dalle formulazioni di Tabella I, in ognuna delle mescole A-E l'accelerante TBBS (N-ter-

butylbenzothiazolesulfenamide) è stato sostituito da un composto compreso nella formula generale (I).

Inoltre, le mescole A-E, differentemente dalla mescola F, non comprendono l'acido stearico.

Le mescole A-E sono state sottoposte ad una processo di vulcanizzazione in cui è stata utilizzata l'energia delle microonde.

A tale scopo è stato utilizzato un forno da laboratorio di tipo Microwave system CEM modello MDS-2100, il quale è fornito di controllo di temperatura di tipo PID il che ha permesso di condurre prove a temperatura costante.

In particolare, le principali caratteristiche del forno utilizzato sono:

- Intervallo di potenza da 0 a 1000 watt $\pm$ 50 watt con la possibilità di programmare incrementi percentuali dell'1%;

- Temperatura controllata tramite un sensore in fibra ottica (limite termico di utilizzo 185°C). Il controllo di temperatura di tipo PID è operato dal processore interno del forno.

Le prove sperimentali sotto riportate sono state realizzate utilizzando una potenza di microonde di 100 W per tempi di applicazione di 50 min.

Per poter disporre di un confronto significativo, la mescola di confronto F è stata sottoposta sia ad un

processo di vulcanizzazione mediante l'energia delle microonde come sopra definito, sia ad un processo di vulcanizzazione convenzionale, mediante riscaldamento a 150°C per un tempo di 15 minuti.

Una volta vulcanizzate, le mescole sono state sottoposte a test relativi alle proprietà fisiche (TB, 100%, 300% e EB) in accordo con la norma ASTM D412C e ad un test relativo alla durezza (HD) in accordo con la norma ISO48.

In tabella II i valori relativi alle proprietà fisiche sono espressi in MPa, mentre i valori relativi alla durezza sono espressi in shore A.

TABELLA II

	A	B	C	D	E	F _{MW}	F _T
TB	12,1	12,5	12,8	13,5	28,5	11,3	29,0
100%	1,02	1,05	1,03	1,07	1,12	0,80	1,21
300%	3,98	4,02	4,23	4,32	5,80	1,30	6,59
EB	563	542	538	523	512	434	603
HD	38	39	40	40	43	30	45

I dati di Tabella II dimostrano chiaramente come la sostituzione dell'accelerante TBBS con i composti compresi nella formula generale (I) garantisce un più efficace processo di vulcanizzazione della mescola mediante l'utilizzo dell'energia delle microonde. Infatti, i valori sopra riportati dimostrano come la vulcanizzazione con microonde per le mescole A-E garantisca l'ottenimento di prodotti in gomma con accettabili proprietà fisiche, a differenza di quanto ottenuto con la vulcanizzazione con microonde della mescola di confronto F.

Come può risultare immediato ad un tecnico del ramo i valori relativi alle proprietà fisiche possono essere migliorati con l'aggiunta di opportuni ingredienti.

Anche il confronto con i valori di Tabella II relativi alla mescola F vulcanizzata mediante energia termica (F_T) dimostrano che è possibile sostituire la vulcanizzazione ottenuta con energia termica con una vulcanizzazione ottenuta con energia delle microonde senza compromettere completamente le proprietà fisiche del prodotto risultante, le quali come sopra riportato possono essere ulteriormente migliorate con l'introduzione di opportuni ingredienti.

Il metodo oggetto della presente invenzione consente di realizzare la vulcanizzazione delle mescole di gomma ottimizzando il consumo energetico e favorendo la vulcanizzazione di mescole in presenza di gomma già vulcanizzata senza per questo creare problemi a quest'ultima.

In tali situazioni, qualora si procedesse ad una vulcanizzazione di tipo convenzionale, si potrebbero verificare dei problemi di degradazione della mescola già vulcanizzata.

Un esempio delle situazioni di cui sopra è relativo alle mescole di riparazione, le quali vengono utilizzate per riparare parti del pneumatico già vulcanizzato. In tale situazione risulta importante che la mescola di riparazione, una volta applicata sulla parte da riparare,

vulcanizzi senza sottoporre a prolungati stress termici la gomma già precedentemente vulcanizzata dello stesso pneumatico.

A tale riguardo va anche considerato che l'utilizzo delle microonde garantisce una elevata praticità di localizzazione dell'energia. Una tale vantaggio risulta particolarmente importante qualora si debbano applicare le condizioni di vulcanizzazione ad una sola mescola compresa in un prodotto in gomma più complesso, quale ad esempio un pneumatico.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo di vulcanizzazione di una mescola comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile e un sistema di vulcanizzazione; detto metodo essendo caratterizzato dal fatto di comprendere l'utilizzo di microonde come forma di energia per favorire le reazioni di vulcanizzazione e dal fatto che il detto sistema di vulcanizzazione comprende dei composti di formula generale (I);



in cui:

X è un atomo o un gruppo anionico

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

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

n è 0 o 1

y è 1 se n è 1; y è 1 o 2 se n è 0

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

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

2. Metodo di vulcanizzazione di una mescola di gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti composti di formula generale (I) sono degli acceleranti di vulcanizzazione

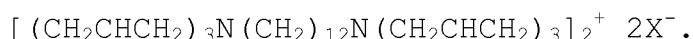
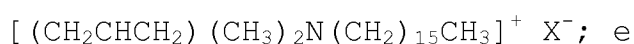
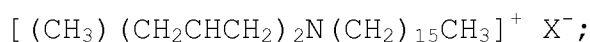
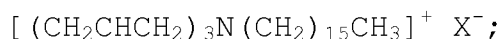
3. Metodo di vulcanizzazione di una mescola di gomma secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto

che R_1 , R_2 e R_3 sono CH_2CHCH_2 .

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

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

6. Metodo di vulcanizzazione di una mescola di gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i composti di formula generale (I) sono compresi nel gruppo composto da:



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

8. Prodotto in gomma vulcanizzata caratterizzato dal fatto di essere realizzato con il metodo secondo una delle rivendicazioni precedenti.

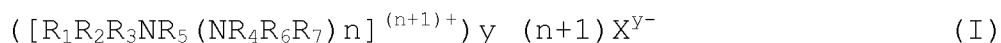
9. Pneumatico caratterizzato dal fatto di comprendere almeno una parte in gomma realizzata secondo una delle rivendicazioni da 1 a 7.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION
Elena CERBARO

"MICROWAVE VULCANIZATION METHOD OF RUBBER COMPOUNDS"

CLAIMS

1. A vulcanization method of a compound comprising a polymeric base with cross-linked unsaturated chain and a vulcanization system; said method being characterised in that it comprises the use of microwaves as form of energy for enabling the vulcanization reactions and in that said vulcanization system comprises chemical compounds with general formula (I);



wherein:

X is an atom or an anionic group

each one of R_1 , R_2 and R_3 , which are equal to one another or different from one another, is C_mH_{2m+1} with m comprised between 1 and 3, or CH_2CHCH_2 or $CHCHCH_3$

each one of R_4 , R_6 e R_7 , which are equal to one another or different from one another, is CH_2CHCH_2 or $CHCHCH_3$

n is 0 or 1

y is 1, if n is 1; y is 1 or 2, if n is 0

R_5 is an aliphatic group $C_{15}-C_{22}$, when n is 0; it is an aliphatic group C_8-C_{16} , when n is 1

when n is 0, at least one among R_1 , R_2 , R_3 and R_5 comprises a double bond.

2. A vulcanization method of a rubber compound according to claim 1, characterised in that said chemical compounds with general formula (I) are vulcanization accelerators.

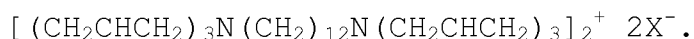
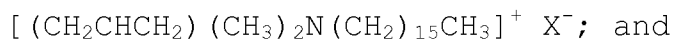
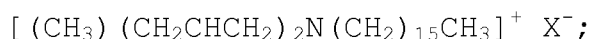
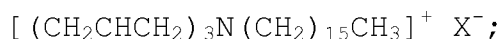
3. A vulcanization method of a rubber compound

according to claim 1 or 2, characterised in that R_1 , R_2 and R_3 are CH_2CHCH_2 .

4. A vulcanization method of a rubber compound according to claim 3, characterised in that n is 1 and R_5 is a saturated aliphatic group.

5. A vulcanization method of a rubber compound according to claim 1, characterised in that R_5 comprises a double bond and n is 0.

6. A vulcanization method of a rubber compound according to claim 1, characterised in that the compounds with general formula (I) are comprised in the group consisting of:



7. A vulcanization method of a rubber compound according to any of the previous claims, characterised in that X^- is I^- or Br^- .

8. A product made of vulcanised rubber characterised in that it is manufactured with the method claimed in any of the previous claims.

9. A tyre characterised in that it comprises at least a rubber part manufactured according to any of the claims from 1 to 7.