



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

DOMANDA NUMERO	102000900855859
Data Deposito	20/06/2000
Data Pubblicazione	20/12/2001

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	60	C		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

MESCOLA DI GOMMA VULCANIZZABILE CONTENENTE SILICE E FINALIZZATA ALLA PRODUZIONE DI FASCE DI BATTISTRADA PER PNEUMATICI PER VETTURE DA TRASPORTO 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

Inventore: MUSAIO Marco

TO 2000A 000595

La presente invenzione è relativa ad un mescola
contenente silice finalizzata alla produzione di fasce
battistrada per pneumatici per vetture da trasporto
passeggeri.

Qui e nel seguito:

- con il termine di "silice" si intende un agente
rinforzante a base di biossido di silicio;
- con il termine di "base polimerica a catena insatura
reticolabile" si intende un qualsiasi polimero non
reticolato naturale o sintetico in grado di assumere
tutte le caratteristiche chimico-fisiche e
meccaniche tipicamente assunte dagli elastomeri in
seguito a reticolazione (vulcanizzazione) con
sistemi a base di zolfo; e
- con il termine di "mescola contenente silice" si
intende una mescola contenente una carica
rinforzante comprendente sicuramente della silice, e

JORIO Paolo
Albo nr 294/BM
iscrizione

anche, eventualmente, del nero di carbonio.

Nel campo della produzione di mescole per fasce battistrada di pneumatici, è noto di utilizzare cariche rinforzanti, in cui il nero di carbonio è stato sostituito parzialmente o totalmente con agenti rinforzanti di tipo inorganico quali gesso, talco, caolino, bentonite, biossido di titanio, silicati di vario tipo e, soprattutto, silice allo scopo di ridurre al minimo la resistenza offerta al rotolamento dei pneumatici stessi.

Le mescole contenenti silice come agente rinforzante presentano dei problemi riguardanti sia la loro processabilità, sia la loro resistenza all'abrasione. In particolare, i problemi di processabilità discendono dalla viscosità relativamente elevata presentata da queste mescole contenenti silice.

Tali problemi sono maggiormente accentuati nelle mescole destinate alla produzione di fasce battistrada di pneumatici per vetture da trasporto passeggeri, dal momento che in tali mescole la silice è presente in quantità normalmente elevate (almeno pari al 50% in peso della carica rinforzante totale).

Per quanto riguarda le mescole contenenti silice, è importante sottolineare come una buona resistenza all'abrasione ed una buona processabilità siano

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BW

caratteristiche difficilmente ottenibili in una stessa mescola, dal momento che l'ottimizzazione di queste due caratteristiche richiede soluzioni contrapposte, ossia delle soluzioni che mentre permettono l'ottimizzazione di una delle due caratteristiche normalmente peggiorano l'altra. Per esempio, l'utilizzo di una base polimerica ad elevato peso molecolare migliora senza dubbio la resistenza all'abrasione della mescola, ma nel contempo aumenta eccessivamente la viscosità della mescola stessa compromettendone la processabilità.

Da EP 924 107, WO 97/40095 e WO 97/40096 è noto che, poiché la presenza della silice nella base polimerica a catena insatura reticolabile impone l'utilizzo di un agente legante silanico capace di legare la silice stessa alla base polimerica, la processabilità e la resistenza all'abrasione possono essere ambedue migliorate mediante l'uso di particolari agenti leganti silanici, i quali presentando però dei costi particolarmente elevati e non comportano dei miglioramenti eclatanti per quanto riguarda le due caratteristiche sopra menzionate.

Scopo della presente invenzione è di realizzare una mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice, finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici di vetture da trasporto passeggeri, la quale

JORIO Paolo
[iscrizione Albo nr 294/BM]

presenti caratteristiche di resistenza all'abrasione e di processabilità relativamente elevate.

Secondo la presente invenzione viene fornita una mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici per passeggeri; la mescola comprendendo una base polimerica a catena insatura reticolabile a sua volta comprendente almeno una miscela di un copolimero stirene-butadiene e di polibutadiene, ed essendo caratterizzata dal fatto che il copolimero stirene-butadiene è composto da una miscela di un primo copolimero stirene-butadiene a peso molecolare relativamente elevato e di un secondo copolimero stirene-butadiene a peso molecolare relativamente basso; il detto primo copolimero presentando un peso molecolare medio ponderale compreso tra 500.000 e 700.000, ed il detto secondo copolimero presentando un peso molecolare medio ponderale compreso tra 200.000 e 400.000.

Preferibilmente il detto copolimero stirene-butadiene è composto da una miscela nella quale il detto primo copolimero stirene-butadiene è presente in una quantità almeno pari a quella del detto secondo copolimero, e, preferibilmente, in un rapporto in peso con il detto secondo copolimero compreso tra 1:1 e 2:1.

JORIO Paolo
[iscrizione Albo nr 294/BM]

Preferibilmente, ciascuno dei detti primo e secondo copolimero presenta una quantità di vinile compresa tra il 20 ed il 70% del copolimero stesso, e preferibilmente tra il 45 ed il 70% del copolimero.

Preferibilmente, il detto secondo copolimero presenta una quantità di vinile maggiore di quella del detto primo copolimero.

Nella mescola precedentemente definita, è preferibilmente presente una quantità di polibutadiene compresa tra il 60 e il 10% della base polimerica a catena insatura reticolabile totale.

Ulteriori caratteristiche della presente invenzione appariranno chiare dalla descrizione che segue di esempi forniti a puro scopo illustrativo e non limitativo.

ESEMPI

Nel seguito vengono riportati due esempi che descrivono relative mescole (mescola A e mescola B) realizzate secondo i dettami della presente invenzione, un primo esempio comparativo riguardante una mescola (mescola C) dell'arte nota, in cui si è cercato di risolvere il problema relativo alla viscosità utilizzando un copolimero stirene-butadiene a basso peso molecolare, ed un secondo esempio comparativo riguardante una mescola (mescola D) dell'arte nota, in

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BMI

cui si è cercato di risolvere il problema relativo all'abrasione utilizzando un copolimero stirene-butadiene ad alto contenuto di vinile.

Per una corretta interpretazione dei vantaggi presentati dalle citate mescole A e B rispetto all'arte nota, le quattro mescole A-D sono state differenziate l'una rispetto alle altre esclusivamente per la composizione della base polimerica, mentre gli altri componenti risultano uguali in tutte e quattro le mescole sia per parti in peso, sia per tipologia.

Le mescole descritte negli esempi vengono ottenute secondo i processi comunemente utilizzati nel settore della preparazione di mescole per pneumatici.

In fine, l'ultimo esempio descrive i risultati dei test di laboratorio effettuati su campioni delle mescole descritte negli esempi precedenti.

ESEMPIO 1 - MESCOLA A

Secondo le metodologie note è stata preparata una mescola A secondo i dettami dell'invenzione e, quindi, comprendente un copolimero stirene-butadiene composto dalla miscela di un copolimero stirene-butadiene ad alto peso molecolare ed un copolimero stirene-butadiene a basso peso molecolare.

La composizione della mescola A è riportata nella TABELLA I, in cui le quantità dei componenti sono

espressi in parti in peso per cento parti di base polimerica totale.

TABELLA I

Base polimerica

SBR ¹	50 (68,75*)
SBR ²	20
Polibutadiene	30

* parti in peso di polimero addizionato con olio

Altri componenti

Silice	60
Nero di carbonio	10
Agente legante silanico	6
Olio aromatico	14,3
Acido stearico	2
Ossido di zinco	2,5
Antiossidante	3
Cera	1,5
Zolfo	1,75
Acceleranti	1,8

Le caratteristiche degli ingredienti usati sono state le seguenti:

SBR¹ = copolimero stirene-butadiene ad alto peso molecolare del tipo BUNA VSL5025-1 HM

SBR² = copolimero stirene-butadiene a basso peso

molecolare del tipo SOL 72510

Silice = tipo ULTRASIL VN3 (Degussa) type

Nero di carbonio = tipo N115 (Cabot Corporation)

Agente legante silanico = Si 69 (Degussa) type

Olio aromatico = tipo ESAR 90DEN (AGIP PETROLI)

Acido stearico = tipo INDUSTRENE R (WITCO)

Ossido di zinco = tipo OSSIDO DI ZINCO SIGGILLO
VERDE (ZINOX SRL)

Antiossidante = tipo SANTOFLEX 6PPD (FLEXIS)

Cera = tipo ANTIOZONANT WAX 6065 (SCHUMANN SASOL
GMBH & CO KG)

Zolfo = tipo GROUND SULPHUR (SOLVAY BARIUM
STRONZIUM GMBH).

Negli esempi seguenti sarà specificata la
composizione delle rispettive mescole esclusivamente
per la parte identificabile come base polimerica,
mentre la restante parte delle mescole stesse non verrà
descritta in quanto sempre uguale alla relativa parte
della mescola A sia per tipo, sia per parti in peso dei
singoli componenti.

ESEMPIO 2 - MESCOLO B

È stata preparata una mescola B secondo i dettami
dell'invenzione, la quale presenta una base polimerica
riportata nella TABELLA II, in cui i valori dei
componenti sono espressi in phr.

TABELLA II

Base polimerica

SBR ¹	50 (68,75*)
SBR ²	30
Polibutadiene	20

* parti in pesi di polimero addizionato con olio

ESEMPIO 3 - MESCOLA C (CONFRONTO)

È stata preparata una mescola C, la quale rappresenta una possibile soluzione del problema riguardante la elevata viscosità presentata le mescole contenenti silice.

La mescola C comprende una base polimerica riportata nella TABELLA III, in cui i valori dei componenti sono espressi in phr.

TABELLA III

Base polimerica

SBR ¹	--
SBR ²	70
Polibutadiene	30

Per quanto riguarda gli altri componenti della mescola C, la quantità di olio utilizzato è pari a 33,05 phr anziché 14,3 phr. Infatti, a differenza delle altre mescole, il polimero viene utilizzato a secco e, quindi, la quantità di olio che non è stata aggiunta

insieme al polimero viene comunque aggiunta insieme alla ulteriore quantità di olio addizionata alla mescola separatamente.

ESEMPIO 4 - MESCOLA D (CONFRONTO)

È stata preparata una mescola D, la quale rappresenta una possibile soluzione al problema riguardante la bassa resistenza all'abrasione delle mescole contenenti silice.

La mescola D comprende una base polimerica riportata nella TABELLA IV, in cui i valori dei componenti sono espressi in phr.

TABELLA IV

Base polimerica

S-SBR ¹	70 (96,25) *
S-SBR ²	--
Polibutadiene	30

* parti in peso di polimero addizionato con olio

ESEMPIO 5 - risultati delle prove di laboratorio su campioni ottenuti dalle mescole A, B, C e D

Da ciascuna delle mescole ottenute dagli esempi da 1 a 4 sono stati prelevati dei campioni, i quali sono stati sottoposti ad una serie di test allo scopo di determinare i valori di alcuni parametri particolarmente significativi per ciascuna mescola.

Nella seguente TABELLA V, per ogni campione sono stati riportati i risultati relativi ad ogni parametro.

I parametri considerati sono i seguenti:

- la **Scottabilità Mooney** a **130°C** espressa in minuti, è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646

- la **viscosità (ML1'+4'** a **130°C)** è stata misurata in accordo con la norma ASTM D1646;

- **Tan D** è il rapporto tra la componente viscosa del modulo dinamico [E'' (MPa)] e la componente elastica del modulo dinamico [E' (MPa)] misurati in accordo con la norma ASTM D5992;

- i **valori reometrici** (**Tmin** , **Tmax**, **t'10**, **t'50**, **t'90**) sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D2084;

- i **valori in % di resistenza all'abrasione** sono stati misurati in accordo con la norma ASTM D5963-97A;
e

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

TABELLA V

	MESCOLA A	MESCOLA B	MESCOLA C	MESCOLA D
SCOTTABILITA' MOONEY	14,3	15,3	17,5	14,4
ML1'+4' a 130°C	68	67	55	80
TB (MPa)	17,8	18,1	16,5	19,2
EB(%) (MPa)	460	450	430	470
M100% (MPa)	2,35	2,40	2,30	2,25
M200% (MPa)	5,32	5,63	5,25	5,28
M300% (MPa)	9,15	9,60	8,52	9,40
TAN D a 0°C	0,531	0,597	0,550	0,543
TAN D a 30°C	0,250	0,272	0,263	0,249
TAN D a 70°C	0,141	0,152	0,148	0,135
Tmin (dNm)	13,00	12,30	10,60	15,10
Tmax (dNm)	46,50	47,90	43,10	48,20
t'10 (min)	4,30	4,36	4,50	4,16
t'50 (min)	6,00	6,24	6,50	6,12
t'90 (min)	8,24	9,36	9,21	8,30
ABRASIONE	103,0	96,0	70,0	100,0

Come è possibile rilevare dalla TABELLA V, ognuna delle mescole A e B presentano valori più che soddisfacenti sia di viscosità sia di resistenza all'abrasione, riuscendo, così, a superare contemporaneamente gli inconvenienti derivanti dall'uso della silice, mentre le mescole di confronto C e D

risolvono alternativamente solo uno dei problemi in questione.

La mescola C, nella quale viene utilizzato un copolimero stirene-butadiene a basso peso molecolare, riesce a risolvere il problema riguardante l'elevata viscosità, ma presenta al contempo valori di resistenza all'abrasione troppo bassi; per contro, la mescola D, nella quale viene utilizzato un copolimero stirene-butadiene ad alto contenuto di vinile, riesce a risolvere il problema riguardante la resistenza all'abrasione, ma presenta al contempo dei valori di viscosità troppo elevati.

I rimanenti parametri riportati dalla TABELLA V, se pur particolarmente significativi, non vengono commentati in quanto non presentano variazioni sostanziali rispetto agli esempi di confronto.

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BMI

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

1.- Mescola di gomma vulcanizzabile contenente silice finalizzata alla produzione di fasce battistrada per pneumatici per passeggeri; la mescola comprendendo una base polimerica a catena insatura reticolabile a sua volta comprendente almeno una miscela di un copolimero stirene-butadiene e di polibutadiene, ed essendo caratterizzata dal fatto che il copolimero stirene-butadiene è composto da una miscela di un primo copolimero stirene-butadiene a peso molecolare relativamente elevato e di un secondo copolimero stirene-butadiene a peso molecolare relativamente basso; il detto primo copolimero presentando un peso molecolare medio ponderale compreso tra 500.000 e 700.000, ed il detto secondo copolimero presentando un peso molecolare medio ponderale compreso tra 200.000 e 400.000.

2.- Mescola secondo la rivendicazione 1, in cui il detto copolimero stirene-butadiene è composto da una miscela, nella quale il detto primo copolimero è presente in una quantità almeno pari a quella del detto secondo copolimero.

3.- Mescola secondo la rivendicazione 2, in cui il primo copolimero ed il secondo copolimero sono presenti

JORIO Paolo
Iscrizione Albo nr 294/BMI

in un rapporto in peso compreso tra 1:1 e 2:1.

4.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui ciascuno dei detti primo e secondo copolimero presenta una quantità di vinile compresa tra il 20 ed il 70% del copolimero stesso.

5.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui ciascuno dei detti primo e secondo copolimero presenta una quantità di vinile compresa tra il 45 ed il 70% del copolimero stesso.

6.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il detto secondo copolimero presenta una quantità di vinile maggiore di quella del detto primo copolimero.

7.- Mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, e comprendente una quantità di polibutadiene compreso tra il 60 e il 10% della base polimerica a catena insatura reticolabile totale.

8.- Battistrada caratterizzato dal fatto di essere realizzato tramite una mescola secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

9.- Pneumatico per veicoli stradali per trasporto passeggeri, caratterizzato dal fatto di comprendere un battistrada secondo la rivendicazione 8.

p.i.: BRIDGESTONE/FIRESTONE TECHNICAL CENTER EUROPE

S.P.A.

- 16 -

JORIO Paolo

iscrizione Albo nr. 294/BMI



JORIO Paolo
iscrizione Albo nr. 294/BMI