



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102013902174039
Data Deposito	11/07/2013
Data Pubblicazione	11/01/2015

Classifiche IPC

Titolo

MESCOLA IN GOMMA PER LA PREPARAZIONE DI PNEUMATICI

DESCRIZIONE

del brevetto per invenzione industriale dal titolo:
"MESCOLA IN GOMMA PER LA PREPARAZIONE DI PNEUMATICI"
di BRIDGESTONE CORPORATION
di nazionalità giapponese
con sede: 10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340 (GIAPPONE)
Inventori: GRENCI Valeria, DI RONZA Raffaele

* * *

La presente invenzione è relativa ad una mescola in gomma per pneumatici. In particolare, la mescola in gomma oggetto della presente invenzione trova un preferito utilizzo nella preparazione di mescole per battistrada.

Recentemente, una delle esigenze su cui si concentra parte della ricerca nel campo dei pneumatici è relativa ad una possibile sostituzione dell'ossido di zinco (ZnO) quale attivatore di vulcanizzazione.

A causa di sue possibili implicazioni di carattere ambientale, è richiesto che l'utilizzo dello ZnO sia il più limitato possibile. Ovviamente, una limitazione troppo spinta dello ZnO , se da un lato risponde alle esigenze di carattere ambientale, dall'altro può compromettere la vulcanizzazione della mescola con conseguenze negative in termini di caratteristiche fisiche e/o dinamiche delle mescole risultanti.

Era, quindi, sentita l'esigenza di disporre di una alternativa all'utilizzo dello ZnO in mescole di gomma, che fosse in grado di rispettare le esigenze di carattere ambientale senza per questo compromettere le caratteristiche fisiche e/o dinamiche delle mescole.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che l'utilizzo di una determinata classe di sali di zinco è in grado di soddisfare le esigenze di cui sopra potendo, quindi, o ridurre o eliminare del tutto la presenza in mescola dello ZnO.

Da tempo è noto l'utilizzo della silice come carica rinforzante nelle mescole per battistrada. La silice viene utilizzata in sostituzione parziale o totale del nero di carbonio. La scelta di utilizzo della silice è dettata dai vantaggi in termini di resistenza al rotolamento e di tenuta sul bagnato che questa comporta.

La silice viene utilizzata in combinazione con dei leganti silanici, i quali legandosi ai gruppi silanolici inibiscono la formazione di legami idrogeno tra particelle di silice ed, al tempo stesso, legano chimicamente la silice alla base polimerica.

La Richiedente ha anche inaspettatamente trovato che qualora il sale di zinco considerato nella presente invenzione viene usato in mescole con silice, i risultati migliori si ottengono in presenza di una determinata classe

di leganti silanici.

Oggetto della presente invenzione è una mescola comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile, almeno un riempitivo e un sistema di vulcanizzazione; la detta mescola essendo caratterizzata dal fatto di comprendere come attivatore di vulcanizzazione un sale di zinco di un acido bicarbossilico.

Preferibilmente, l'acido bicarbossilico ha un massimo di 6 atomi di carbonio.

Preferibilmente, detto acido bicarbossilico è compreso nel gruppo composto da acido ossalico, acido succinico, acido maleico e acido malonico.

Preferibilmente, detta mescola comprende silice come riempitivo e un legante silanico.

Preferibilmente, detto legante silanico appartiene alla classe degli organosilani polisolfuri, più preferibilmente il legante silanico ha formula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ con $1 < n < 4$.

Preferibilmente, detto sale di zinco di un acido bicarbossilico è l'unica fonte di zinco presente in mescola.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è una porzione di pneumatico realizzata con la mescola oggetto della presente invenzione.

Preferibilmente, detta porzione di pneumatico è un

battistrada.

Ancora un oggetto della presente invenzione è un pneumatico comprendente una porzione realizzata con una mescola oggetto della presente invenzione.

Ancora un ulteriore oggetto della presente invenzione è l'uso di un sale di zinco di un acido bicarbossilico come attivatore di vulcanizzazione in mescole in gomma per pneumatici.

Di seguito sono riportati degli esempi a scopo esplicativo e non limitativo per una migliore comprensione della presente invenzione.

ESEMPI

È stata realizzata una mescola oggetto della presente invenzione (mescola A) in cui come attivatore di vulcanizzazione viene utilizzato l'ossalato di zinco e una mescola di confronto (mescola B) in cui come attivatore di vulcanizzazione viene utilizzato l'ossido di zinco.

Come sarà di seguito descritto, ognuna delle mescole è stata successivamente sottoposta a test per la valutazione delle caratteristiche relative alla viscosità, alle proprietà reometriche, alle proprietà fisiche, alle proprietà dinamiche, alla resistenza all'abrasione e alla densità di reticolazione.

Le mescole descritte negli esempi sono state ottenute secondo la procedura sotto riportata:

- preparazione delle mescole -

(1a fase di miscelazione)

In un miscelatore con rotori tangenziali e di volume interno compreso tra 230 e 270 litri sono stati caricati prima dell'inizio della miscelazione, la base polimerica reticolabile, il nero di carbonio, la silice e il legante silanico raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 66-72%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto, e la miscela formatasi è stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 140-160°C.

(2a fase di miscelazione)

La miscela ottenuta dalla precedente fase è stata nuovamente lavorata in miscelatore azionato ad una velocità compresa tra 40-60 giri/minuto e, successivamente, scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 130-150°C.

(fase finale di miscelazione)

Alla miscela ottenuta dalla precedente fase è stato aggiunto un sistema di vulcanizzazione comprendente, a seconda degli esempi, l'ossido di zinco o il sale di zinco, raggiungendo un fattore di riempimento compreso tra 63-67%.

Il miscelatore è stato azionato ad una velocità compresa tra 20-40 giri/minuto, e la miscela formatasi è

stata scaricata una volta raggiunta una temperatura compresa tra 100-110°C.

In Tabella I sono riportate le composizioni in phr delle due mescole ottenute secondo la procedura di cui sopra.

TABELLA I

	A	B
la fase di miscelazione		
S-SBR	60,0	60,0
E-SBR	40,0	40,0
CB	7,0	7,0
SILICE	80,0	80,0
LEGANTE SILANICO	7,30	7,30
fase finale di miscelazione		
MBTS	1,5	1,5
DPG	1,5	1,5
ZOLFO	2,0	2,0
OSSALATO DI Zn	2,0	--
ZnO	--	2,0

S-SBR ha un peso molecolare medio compreso rispettivamente tra $800-1500 \times 10^3$ e tra $500-900 \times 10^3$; ha un contenuto di stirene compreso tra 10 al 45% e un contenuto di vinile compreso tra 20 e 70%.

Il CB utilizzato è N234

La silice utilizzata è commercializzata con il nome

Ultrasil VN3 GR dalla società EVONIK e presenta un'area superficiale 170 m²/g.

Il legante utilizzato appartiene alla classe degli organosilani polisolfuri con formula $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ commercializzato dalla società EVONIK con la sigla SI75.

A differenza di quanto sopra descritto, il sale di zinco dell'acido bicarbossilico può essere aggiunto alla miscela anche nella prima fase di miscelazione.

Come sopra anticipato, le mescole A e B sono state sottoposte ad una serie di test per poterne valutare le suddette proprietà.

In particolare, la viscosità è stata misurata in accordo con la norma ASTM 1646, le proprietà reometriche sono state misurate in accordo con la norma ASTM D5289, le proprietà fisiche sono state misurate in accordo con la norma ASTM D412C, le proprietà dinamiche sono state misurate in accordo con la norma ASTM D5992, la resistenza all'abrasione è stata misurata in accordo con la norma DIN 53516 e la densità di reticolazione è stata misurata secondo una metodologia propria della Richiedente la quale è relativa ad un metodo quantitativo basato sul rigonfiamento in solvente organico.

Come è noto ad un tecnico del ramo i valori di $\tan\delta$ a 60°C sono strettamente correlati alla proprietà di

resistenza al rotolamento. In particolare, minore è il valore di $\tan\delta$ a 60°C migliore risulta la resistenza al rotolamento.

Per una più immediata evidenza dei vantaggi apportati dalle mescole della presente invenzione, i valori ottenuti dai test sono stati indicizzati sulla base dei risultati ottenuti dalla mescola di confronto B.

In tabella II sono riportati i valori ottenuti dai test di cui sopra relativamente alle mescole A e B.

TABELLA II

	A	B
Viscosità	97	100
ML	95	100
MH	92	100
t'_{10}	93	100
t'_{50}	101	100
t'_{90}	110	100
TB	103	100
M300%	91	100
EB	100	100
$E'_{30^{\circ}\text{C}}$	103	100
$\Delta E' / E''$	99	100
$\tan\delta_{60^{\circ}\text{C}}$	109	100
Resistenza all'abrasione	100	100

Densità di reticolazione	99	100
-----------------------------	----	-----

Da un confronto dei dati riportati nella Tabella II risulta evidente come la sostituzione dell'ossido di zinco con l'ossalato di zinco non pregiudichi in alcun modo la vulcanizzazione. Infatti, in Tabella II i valori delle caratteristiche legate alla vulcanizzazione della mescola non variano sensibilmente in funzione della presenza in mescola dell'ossido di zinco o dell'ossalato di zinco.

In conclusione, l'utilizzo del sale di Zn di un acido bicarbossilico a completa o parziale sostituzione dello ZnO garantisce sostanzialmente le medesime prestazioni in termini di proprietà fisiche e dinamiche delle mescole risultanti e, al tempo stesso, risolve le problematiche di carattere ambientale che lo stesso ZnO comporta.

RIVENDICAZIONI

1. Mescola in gomma per la produzione di pneumatici comprendente una base polimerica a catena insatura reticolabile, almeno un riempitivo e un sistema di vulcanizzazione; la detta mescola essendo caratterizzata dal fatto di comprendere come attivatore di vulcanizzazione un sale di zinco di un acido bicarbossilico.

2. Mescola in gomma secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che l'acido bicarbossilico ha un massimo di 6 atomi di carbonio.

3. Mescola in gomma secondo la rivendicazione 2, caratterizzata dal fatto che detto acido bicarbossilico è compreso nel gruppo composto da acido ossalico, acido succinico, acido maleico e acido malonico.

4. Mescola in gomma secondo la rivendicazione 2, caratterizzata dal fatto che detto acido bicarbossilico è acido ossalico.

5. Mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzata dal fatto di comprendere silice come riempitivo e un legante silanico.

6. Mescola in gomma secondo la rivendicazione 5, caratterizzata dal fatto che detto legante silanico appartiene alla classe organosilani polisolfuri.

7. Mescola in gomma secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che il legante silanico ha formula

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ con $1 < n < 4$.

8. Mescola in gomma secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto sale di zinco di un acido bicarbossilico è l'unica fonte di zinco presente in mescola.

9. Porzione di pneumatico realizzata con una mescola secondo una delle rivendicazioni precedenti.

10. Battistrada di pneumatico realizzato secondo una delle rivendicazioni da 1 a 8.

11. Pneumatico comprendente una porzione realizzata con una mescola secondo una delle rivendicazioni da 1 a 8.

12. Uso di un sale di zinco di un acido bicarbossilico come attivatore di vulcanizzazione in mescole in gomma per pneumatici.

13. Uso secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che l'acido bicarbossilico ha un massimo di 6 atomi di carbonio.

14. Uso secondo la rivendicazione 13, caratterizzata dal fatto che detto acido bicarbossilico è compreso nel gruppo composto da acido ossalico, acido succinico e acido maleico.

p.i.: BRIDGESTONE CORPORATION

Cesare BOSMAN